

Untersuchung des Einflusses von Aufbereitungsparametern auf die Eigenschaften und das Sinterverhalten oxidkeramischer Schlicker

von
Natalie Röhrig

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Fachbereich Angewandte
Naturwissenschaften

Zur Erlangung des akademischen
Grades

Bachelor of Science
in
**Naturwissenschaftliche
Forensik**
2020

Erstprüfer
Prof. Dr. Dorothee Schroeder-Obst

Zweitprüfer
Nils Rahner

Genehmigt:

Name Erstprüferin / Erstprüfer

Name Zweitprüferin / Zweitprüfer

Vorsitzende/r des Prüfungsausschusses

Erklärung:

Ich bin damit einverstanden, dass meine Abschlussarbeit als Belegexemplar von der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg einbehalten wird.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Name

Unterschrift

Abstract

An important component of Oxide Ceramic Matrix Composites (Ox-CMC) is the matrix. Typically, ceramic slurries are used during fabrication of Ox-CMC which later form the matrix. The preparation method and time have significant effect on the properties of the slurry and the final matrix. In this thesis, the influence on properties and sintering behavior of slurries in relation to the preparation parameters are studied.

For this purpose, the suspensions were prepared with two technologies (planetary and co-ball mill). Furthermore, grinding materials (Al_2O_3 und ZrO_2 beads), additives (glycerin) and preparation times were varied. The resulting properties like particle size distribution (PSD), rheology, solids content, microstructure and shrinkage were analyzed.

Compared to the co-ball mill, the planetary mill reached a defined particle size distribution after only one third of the time. Further, the tests showed that with increasing milling time the slurries tended towards an increasing viscosity and distinctive thixotropy although the particle size distribution remained almost unchanged. This leads to problems during the fabrication of wound Ox-CMCs. Overall, this effect can be reduced by replacing 10 to 20 wt% of water by glycerin. At the same time with identical solids content, more glycerin content lead to lower viscosity, increased weight loss but lower shrinkage of the samples.

The results of this thesis can be used to optimize winding processes and the CMC production.

Kurzfassung

Die Matrix ist eine der entscheidenden Hauptkomponenten oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe (Ox-CMCs). Im Herstellungsprozess stellen typischerweise keramische Schlicker die Ausgangsbasis für die spätere Ausbildung der Matrix im CMC dar. Die Aufbereitungsart und -dauer keramischer Schlicker haben dabei wesentlichen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften des Schlicker und die Eigenschaften der späteren Matrix. In dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Aufbereitungsparameter auf die Schlickereigenschaften und das Sinterverhalten untersucht. Dazu werden zwei Aufbereitungsverfahren, Planeten- und Ringspaltkugelmühle, eingesetzt sowie Mahlkörpermaterialien (Al_2O_3 und ZrO_2), Additive (Glycerin) und Aufbereitungsdauer gezielt verändert. Es wurden Partikelgrößenverteilung, Rheologie und Feststoffgehalt ermittelt, sowie die Mikrostruktur und Schwindung analysiert.

Im Vergleich zur Ringspaltkugelmühle konnte eine definierte Partikelgrößenverteilung mit der Planetenkugelmühle bereits nach einem Drittel der Zeit erreicht werden. Zusätzlich wird mit zunehmender Mahldauer auch die Neigung zur Thixotropie beobachtet. Bei zu langer Aufbereitungsdauer, aber fast identischer Partikelgrößenverteilung führt dieser Effekt zu Problemen bei der Herstellung von Ox-CMCs über das Wickelverfahren. Insgesamt ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt bei Schlickern mit wenig Glyceringehalt. Gleichzeitig werden bei Schlickern mit gleichen Feststoffanteilen, aber höherem Glycerinanteil niedrigere Viskositäten gemessen. Mit zunehmendem Glyceringehalt steigt der Gewichtsverlust, jedoch nimmt die Sinterschwindung der Proben ab.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse können für die Optimierung des Wicklungsprozesses zur CMC-Herstellung genutzt werden.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung meiner Bachelorarbeit unterstützt haben.

Bei Frau Prof. Dr. Dorothee Schroeder-Obst möchte ich mich für die Betreuung seitens der Hochschule und für hilfreiche Tipps zur Anfertigung der Bachelorarbeit bedanken.

Bei Herrn Nils Rahner bedanke ich mich für die professionelle Betreuung, die Einweisung in die analytischen Geräte, fachliche Ratschläge und jegliche Hilfe bei den Versuchen und der Erstellung der Bachelorarbeit.

Für die Beantwortung fachlicher Fragen möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Martin Schmücker, Herrn Dr. Michael Welter und Frau Britta Panthen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Peter Mechnich für die Hilfe bei der Probenpräparation und der Anfertigung rasterelektronenmikroskopischer Bilder und Herrn Benjamin Henke für die Unterstützung bei der Herstellung von Schlickern und CMCs.

Zuletzt möchte ich allen Mitarbeitern der Abteilung „Struktur- und Funktionskeramik“ für die freundliche Aufnahme ins Unternehmen und das angenehme Arbeitsklima danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Ziel der Arbeit.....	2
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Aluminiumoxidkeramik	3
2.2	Keramische Schlicker.....	4
2.2.1	Aufbereitungsverfahren	4
2.2.2	Rheologisches Verhalten.....	7
2.3	Faserverstärkte Oxidkeramik (Ox-CMC)	8
2.3.1	Herstellungsverfahren für WHIPOX	8
3	Experimenteller Teil	10
3.1	Verwendete Materialien.....	10
3.2	Experimentelle Durchführung.....	11
3.2.1	Schlickeraufbereitung	11
3.2.2	Planetenkugelmühle (PKM)	11
3.2.3	Ringspaltkugelmühle	13
3.2.4	Thermische Behandlung.....	14
3.3	Charakterisierungsmethoden	16
3.3.1	Partikelgrößenmessung.....	16
3.3.2	Rheologische Untersuchung.....	17
3.3.3	Bestimmung des Feststoffgehalts.....	18
3.3.4	REM – Probenpräparation	19
3.3.5	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	20
4	Ergebnisse.....	22
4.1	Schlickerherstellung in Planetenkugelmühle	22
4.1.1	Vergleich ZrO_2 - und Al_2O_3 -Mahlkugeln	24
4.1.2	Einfluss durch Zugabe von Glycerin	26
4.2	Schlickerherstellung in Ringspaltkugelmühle	27
4.2.1	Auswirkungen längerer Standzeit	31
4.3	Verhalten der Schlicker im Wickelprozess	32
4.4	Sinterverhalten und Mikrostruktur der Matrixproben	34

4.4.1	Sinterverhalten.....	34
4.4.2	Mikrostrukturelle Untersuchungen	36
5	Diskussion	39
5.1	Vergleich der Schlickeraufbereitungsmethoden	39
5.2	Verhalten der Schlicker im Wickelprozess	42
5.3	Untersuchung an Matrixproben	43
6	Zusammenfassung	47
	Literaturverzeichnis	49
	Tabellenverzeichnis.....	51
	Abbildungsverzeichnis.....	51
	Anhang.....	53

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Steigerung von Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit spielt in der Werkstoff-Forschung eine immer größer werdende Rolle. In der Luft- und Raumfahrt, sowie allgemein im Bereich Mobilität und Energietechnik sind effiziente Materialien gefragt, wodurch Hochtemperaturwerkstoffe immer mehr an Relevanz gewinnen. Neben Metallen gehören Technische Keramiken durch ihre typischen Eigenschaften zu den Hochtemperaturwerkstoffen. Sie vereinen hohe Härte, Hochtemperaturstabilität, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit mit dem großen Vorteil eines geringen spezifischen Gewichts. Ein grundsätzlicher Nachteil von Keramiken, insbesondere für Strukturanwendungen, ist jedoch das spröde Bruchverhalten. Um diesem entgegenzuwirken, können keramische Werkstoffe unter anderem durch den Einsatz keramischer Fasern verstärkt werden. Dadurch entsteht ein keramischer Faserverbundwerkstoff (Ceramic Matrix Composite – CMC). Die Faserverstärkung sorgt für eine verbesserte Schadenstoleranz und verändert das Bruchverhalten so, dass das Material dadurch ein quasi-duktiler Bruchverhalten aufweist. Allgemein können CMCs in zwei Gruppen unterteilt werden: oxidische CMCs und nichtoxidische CMCs. In dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich oxidische CMCs betrachtet.

Die Ansprüche an moderne Werkstoffe steigen stetig, wodurch die einzelnen Bestandteile der CMCs kontinuierlich verändert und damit weiterentwickelt werden. Eine wichtige Grundlage zur Herstellung oxidischer CMCs stellen vorwiegend wasserbasierte keramische Schlicker dar. Die Eigenschaften dieser Schlicker entscheiden unter anderem über die Beschaffenheit des daraus hergestellten Faserverbundwerkstoffs. Für die Herstellung von CMCs ist die Schlickerentwicklung daher nicht nur im DLR schon lange ein wichtiges Forschungsgebiet. Die Motivation dieser Arbeit ist es, bestehende Kenntnisse im Bereich der Schlickerentwicklung zu vertiefen und darüber hinaus durch die Parameterveränderung bei der Schlickeraufbereitung die CMC-Herstellung über den Wicklungsprozess zu optimieren. [1]

1.2 Ziel der Arbeit

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Aufbereitungsparametern auf die Eigenschaften und das Sinterverhalten oxidkeramischer Schlicker. Mit einer Parameterveränderung können für jeden Anwendungsbereich mit Hilfe der Aufbereitung die gewünschten Eigenschaften beim fertigen Werkstoff eingestellt werden. Für die Arbeit leiten sich folgende Ziele ab:

- Schlickerherstellung mit verschiedenen Aufbereitungsmethoden, Additiven bzw. Additivmengen, Mahldauern und Mahlkörpern
- Charakterisierung der verschiedenen Schlicker
- Beobachtung des Sinterverhaltens anhand von Matrixproben
- Herstellung von CMCs an einer Wickelanlage

Im Zuge dieser Arbeit wurden keramische Pulver auf unterschiedliche Weise aufbereitet und zu Schlickern verarbeitet. Für eine Ermittlung und einen Vergleich der jeweiligen Schlickereigenschaften ist eine umfassende Charakterisierung erforderlich. Hierzu wurden insbesondere Partikelgrößenmessungen und rheologische Untersuchungen durchgeführt, sowie der Feststoffgehalt der Schlicker gemessen. Zur Analyse des Sinterverhaltens wurden Matrixproben aus den hergestellten Schlickern angefertigt. Mit diesen war es möglich die Sinterschwindung festzustellen und das Mikrogefüge der Proben zu vergleichen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Aluminiumoxidkeramik

Unter dem Begriff Keramik versteht man in Allgemeinen anorganische nichtmetallische Werkstoffe, die sich gegenüber den Metallen und Kunststoffen abgrenzen. Die Keramiken selbst lassen sich weiter unterteilen in die Gruppen Grob- und Feink Keramik. Beispiele für Grobkeramiken sind z.B. Ziegel- oder Feuerfestkeramiken, zu den Feinkeramiken gehören u.a. die Technische Keramik oder auch Sanitär- und Geschirrk Keramik. Im Bereich der Technischen Keramik, wozu die Hochleistungskeramik zählt, sind drei Gruppen von entscheidender Bedeutung – Silikat-, Nichtoxid- und Oxidkeramik. Sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, wodurch auch die Eigenschaften der jeweiligen Gruppe variieren. Daher muss, abhängig vom Anwendungsgebiet, die dafür geeignete Keramik gewählt werden. Die Bauteile können entweder in monolithischer Form oder faserverstärkt produziert werden.

Der im Bereich der technischen Keramik am meisten verwendete Werkstoff ist Aluminiumoxid (Al_2O_3). Verwendet wird der Werkstoff als reines Al_2O_3 oder durch die Zusammenführung mit anderen Oxiden. Er zeichnet sich durch Eigenschaften wie hohe Festigkeit und Härte, sowie Korrosions- und Verschleißbeständigkeit aus. Al_2O_3 ist hochtemperaturfest und besitzt außerdem eine gute elektrische Isolationswirkung, was für Anwendungen im elektrotechnischen Bereich vorteilhaft ist. In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften des Werkstoffs aufgelistet. Die Eigenschaften hängen dabei auch von der jeweiligen Gefügestruktur ab. Es gibt, je nach Anwendungsgebiet, sowohl grobkörniges als auch feinkörniges Al_2O_3 . Darüber hinaus wird es durch Fremdoxide beeinflusst, die als Überreste nach der Al_2O_3 -Herstellung zurückbleiben.

Aluminiumoxiden werden bei der Herstellung oft Zusätze zugeführt. Ein häufig verwendeter Sinterzusatz ist Zirkoniumoxid (ZrO_2). Zirkoniumoxidverstärktes Al_2O_3 wird als ZTA (zirconia toughened alumina) bezeichnet. Durch die Verwendung von ZrO_2 ergeben sich materialspezifische Eigenschaften (Tabelle 1), wie höhere Biegefestigkeit oder ein größerer Wärmeausdehnungskoeffizient. Zirkoniumoxid kommt als monokline, tetragonale und kubische Kristallstruktur vor. Die resultierenden Eigenschaften hängen dabei auch von der jeweiligen Kristallstruktur des ZrO_2 ab. [1, 2]

Tabelle 1: Eigenschaften von Al₂O₃ (Reinheit >99,5 Gew.-%) und ZTA [2, 3]

	Al ₂ O ₃	ZTA	
Dichte	3,9	>4,1	g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit bei 100°C	30	25	W/(m·K)
Ausdehnungskoeffizient (zw. 20°C und 1000°C)	8,5	9	10 ⁻⁶ /K
Elastizitätsmodul	380	360	GPa
Biegebruchfestigkeit	340	600	MPa
Vickershärte	1800	1700	MPa
Spezifischer Widerstand bei 20°C	10 ¹⁴	10 ⁹	Ωcm

2.2 Keramische Schlicker

2.2.1 Aufbereitungsverfahren

Technische Keramiken können über verschiedene Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Trocken- und Nasspressen oder auch Schlickergießen. Ein entscheidender Schritt bei der Fertigung per Schlickergießverfahren ist die Herstellung eines physikalisch und chemisch homogenen, stabilen Schlickers.

Bei einem Schlicker handelt es sich um eine Suspension von Keramikpartikeln in einer Dispergierflüssigkeit, z.B. Wasser. Für die Herstellung wird das keramische Pulver mit dem Dispergiermedium und Additiven aufbereitet. Die Homogenisierung der Dispersion kann dabei unterschiedlich erfolgen, z.B. durch einfaches Einrühren von Pulver in eine Flüssigkeit. Eine weit verbreitete Methode ist auch die Aufbereitung mit Kugelmøhlen, in welchen das Mahlgut mit Mahlkörnern homogenisiert wird. Die Schlickereigenschaften unterscheiden sich je nach Aufbereitungsdauer oder -verfahren, Mahlkugelart, zugegebenen Additiven oder Wechselwirkung der Komponenten. Eine Aufbereitung per Møhlentechnologie dient der Erzielung einer definierten PartikelgröÙenverteilung oder der Einstellung einer erforderlichen ZielpartikelgröÙe. Dabei werden die Ausgangsstoffe zerkleinert.

Der Zerkleinerungsprozess wird bei Møhlen mit Mahlkörnernutzung im Allgemeinen von zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen von der Beanspruchungsanzahl und zum anderen von der Beanspruchungsenergie. Diese können nicht als absolute Werte angegeben werden, allerdings werden sie bei Røhrwerkskugelmøhlen von bestimmten Parametern beeinflusst. Die Beanspruchungsanzahl ist u.a. abhängig von der Anzahl der Mahlkörper und Feststoffpartikel. Die Beanspruchungsenergie hängt von Mahlkörpereigenschaften wie Dichte und Durchmesser ab. Der Durchmesser ist dabei der entscheidendste Einflussfaktor. Das Produkt aus Beanspruchungsanzahl und –energie ist

proportional zur spezifischen Energie. Diese ist die dem Mahlraum zugeführte Energie bezogen auf die Feststoffmasse und eine entscheidende Größe in Bezug auf Zerkleinerungsprozesse. Da Rührwerkskugelmühlen den, auf Seite 6 beschriebenen, Ringspaltkugelmühlen ähneln, können die Zusammenhänge übertragen werden.

Wichtig ist der Mahlvorgang auch insbesondere deshalb, weil die Partikelgröße das Sintergefüge beeinflusst und die spezifische Oberfläche erhöht wird. Eine hohe spezifische Oberfläche ist für den Grad der Verdichtung der Keramik beim Sinterprozess vorteilhaft. Ein weiterer Vorteil für den Sinterprozess, vor allem um die Sinteraktivität dabei zu erhöhen, sind die Gitterfehler, welche beim Mahlvorgang entstehen. Die Gitterfehler, wie z.B. Versetzungen, sind eine Folge der Zusammenstöße der Partikel beim Mahlen. Die Menge der Gitterfehler steigt, nachdem die minimale Partikelgröße erreicht ist, enorm an, da ab diesem Zeitpunkt nur noch Scherbeanspruchung erfolgt und nicht mehr ausschließlich die Zerkleinerung der Partikel. Im nachfolgenden Abschnitt werden zwei Kugelmühlen näher beleuchtet, die für diese Arbeit verwendet werden. [2, 4, 5]

Planetenkugelmühle

Eine mögliche Aufbereitung kann durch den Einsatz einer Planetenkugelmühle realisiert werden. In dieser ist ein Mahlbecher auf einer sich drehenden Trägerscheibe befestigt, der sich gleichzeitig um seine eigene Achse dreht. Beide Drehbewegungen laufen entgegengesetzt ab. Die Mahlwirkung bei dieser Mühlenart erfolgt hierbei durch Scherung (Reibwirkung) und wird durch Zentrifugalkräfte erzeugt. Abbildung 1 zeigt ein Schema zur Funktionsweise einer Planetenkugelmühle. Der unbeschriftete Pfeil beschreibt die Zentrifugalkraft. [6]

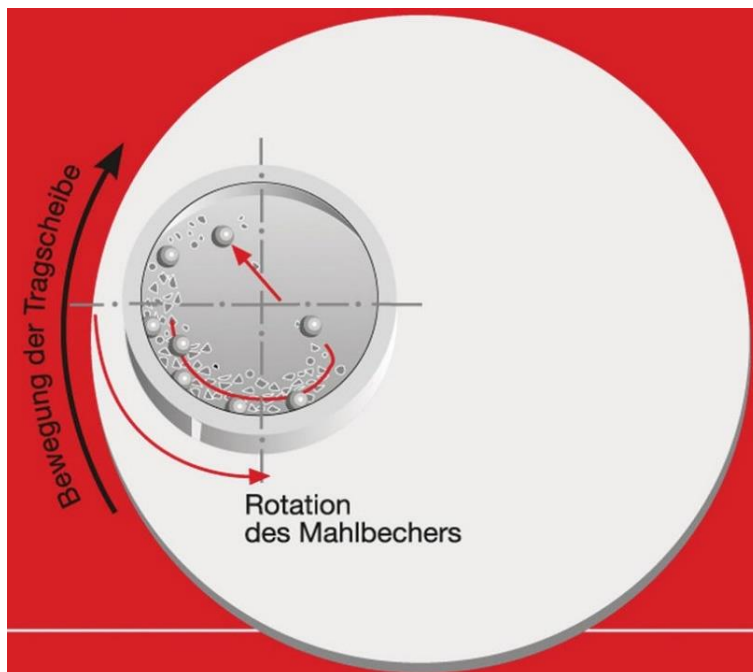


Abbildung 1: Funktionsweise einer Planetenkugelmühle [7]

Ringspaltkugelmühle

Die Ringspaltkugelmühle ist eine weitere, häufig verwendete Kugelmühle. Sie besteht aus einem kegelförmigen Rotor und Stator. Zwischen Rotor und Stator befindet sich ein Spalt, durch den die Mahlkugeln durch die Rotorbewegung radial von innen nach außen beschleunigt werden. Die Mahlwirkung bei dieser Mühle entsteht durch Fliehkraft und resultiert in Reibwirkung zwischen Mahlkugeln, Ringspalt und Mahlgut. Abbildung 2 zeigt den Aufbau einer Ringspaltkugelmühle. Der Mahlraum setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen [2, 8]:

- | | |
|------------------|--------------------|
| 1 Produktzufuhr | 4 Mahlraum |
| 2 Produktaustrag | 5 Kühlung |
| 3 Rotor | 6 Kugelrückführung |

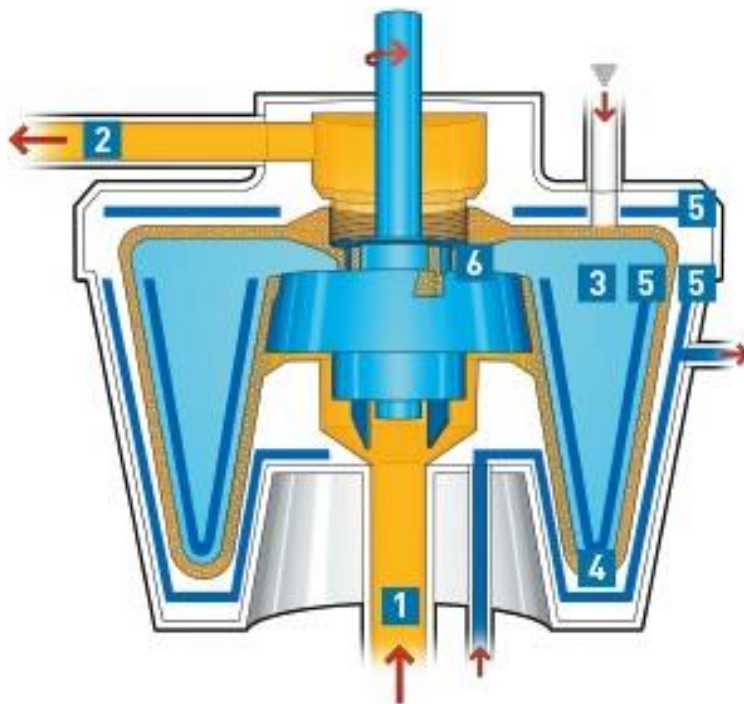


Abbildung 2: Aufbau Ringspaltkugelmühle [8]

2.2.2 Rheologisches Verhalten

Wichtig für die Schlickerverarbeitung sind die rheologischen Eigenschaften, insbesondere die Viskosität. In Abbildung 3a) sind die grundlegenden Fließverhalten aufgezeigt.

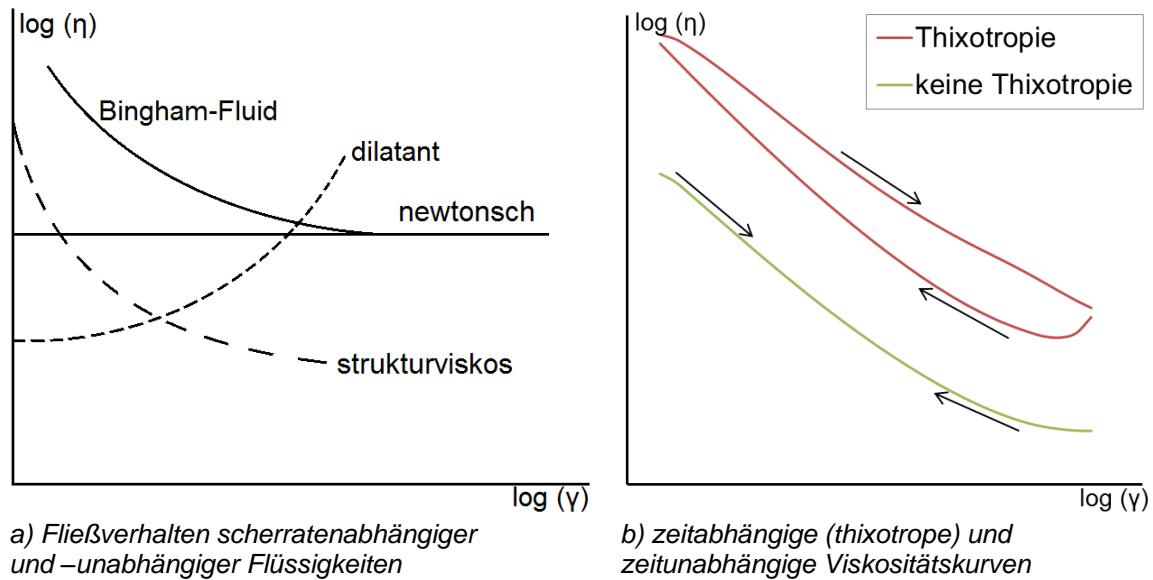


Abbildung 3: Fließverhalten verschiedener Flüssigkeiten [9, 10]

Man unterscheidet zwischen dilatantem, newtonschem und strukturviskosem Fließverhalten. Newton'sche Flüssigkeiten werden als idealviskos beschrieben, da die Viskosität unabhängig von der Scherrate konstant bleibt. Ein Beispiel hierfür ist Wasser. Beim dilatanten (scherverdickendem) Fließverhalten steigt die Viskosität mit steigender Scherrate. Strukturviskos (scherverdünnend) sind Flüssigkeiten, deren Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt. Keramische Schlicker sind in vielen Fällen strukturviskose Suspensionen. Als Bingham-Fluid wird eine Substanz bezeichnet, bei der nach Überschreiten einer Fließgrenze die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt. Bevor die Fließgrenze überschritten wird, verhält sich die Substanz wie ein Feststoff, d.h. sie wird nur elastisch verformt.

Manche Flüssigkeiten zeigen darüber hinaus ein zeitabhängiges Fließverhalten, z.B. Thixotropie oder Rheopexie. Thixotropes Verhalten ist in Abbildung 3b) verdeutlicht. Thixotropie liegt vor, wenn die Viskosität mit der Zeit zunimmt bzw. durch mechanische Einwirkung/Scherbelastung sinkt. Rheopexie wird auch als Anti-Thixotropie bezeichnet und beschreibt das gegenteilige Verhalten. Durch die Scherbelastung kommt es bei thixotropen Substanzen zu einem Abbau der inneren Struktur und bei rheopexen Substanzen zu einem Strukturaufbau. Dieser Ab- bzw. Aufbau der Strukturen ist reversibel und bildet sich mit der Zeit zurück. Das zeitabhängige Fließverhalten wird im Diagramm durch eine Hysteresefläche deutlich. Darunter versteht man eine Differenz zwischen der Hin- und Rückkurve. Bei zeitunabhängigem Fließverhalten liegen Hin- und Rückkurve genau übereinander. [9, 10, 11]

2.3 Faserverstärkte Oxidkeramik (Ox-CMC)

Die Einsatzmöglichkeiten von monolithischer Keramik sind oftmals durch deren Sprödigkeit limitiert. Daher gewinnen die Ox-CMCs (**O**xid **C**eramic **M**atrix **C**omposites) immer mehr an Bedeutung. Es handelt sich dabei um Verbundwerkstoffe, die aus einer oxidkeramischen Matrix und einer oxidkeramischen Faser bestehen. Durch den Einsatz von Fasern verändert sich das vorher spröde Bruchverhalten durch Mechanismen wie Rissableitung oder -überbrückung zu einem quasi-duktilen Bruchverhalten. Voraussetzung für diese Mechanismen ist eine schwache Faser-Matrix-Bindung. Dabei ist zwischen Weak-Interfase-Konzept (WIC) und Weak-Matrix-Konzept (WMC) zu unterscheiden. Beim WIC wird eine Beschichtung auf die Fasern aufgebracht, die als schwaches Faser-Matrix-Interface dient, meist in Verbindung mit einer dichten Matrix. Entscheidend beim WMC ist dagegen der Einsatz einer porösen Matrix, mit der auch ohne Beschichtung eine schwache Faser-Matrix-Bindung realisiert werden kann.

Durch die Faserverstärkung erhöht sich die Schadenstoleranz und der Werkstoff zeigt ein Bruchverhalten ähnlich dem von Holz. Entstehende Risse werden an der Faser-Matrix-Grenzfläche abgelenkt. Aufgrund der typischen Eigenschaften von Keramiken und der zusätzlichen Faserverstärkung, können Ox-CMCs Metalle und Metalllegierungen in einigen Bereichen ersetzen. Insbesondere bei Anwendungen, bei denen eine hohe Thermoschockbeständigkeit oder Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit gefragt ist, sind Ox-CMCs vorteilhaft. Zudem besitzen sie eine sehr geringe Dichte, wodurch die Bauteile deutlich leichter werden können als Metalle und deren Legierungen.

Oxidkeramische CMCs haben auch gegenüber den Nichtoxid-CMCs (NO-CMCs) einige Vorteile. Sie sind beispielsweise einfacher in der Produktion, günstiger und sie haben eine höhere Oxidationsbeständigkeit als NO-CMCs.

Als Herausforderung kann die, im Vergleich zu den NO-CMCs, niedrigere Anwendungstemperatur und die damit verbundene geringere Temperaturstabilität betrachtet werden. Die maximale Anwendungstemperatur der Ox-CMCs liegt derzeit bei etwa 1100°C (kurzfristig auch höher). Ab dieser Temperatur beginnt ein Abbau der mechanischen Eigenschaften der eingebauten Fasern. Der Grund dafür ist, dass es über diesen Temperaturen zu Kornvergrößerung und Kriechen kommt. Das führt zu Strukturinstabilität und einer geringeren Festigkeit. [12, 13]

2.3.1 Herstellungsverfahren für WHIPOX

WHIPOX (**W**ound **H**ighly **P**orous **O**xide Composite) ist ein oxidkeramischer Faserverbundwerkstoff, der beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelt wurde. Bei der Herstellung werden Endlosfasern mit einer oxidkeramischen Matrix infiltriert und auf einen rotierenden Kern aufgewickelt. Endlosfaser ist ein theoretischer Begriff. Es handelt sich dabei um eine große

Menge von sehr langen Fasern, die durch eine Schlichte oder auch Sizing zu einem Faserbündel zusammengehalten werden. Überwiegend kommen Fasern aus Aluminiumoxid oder Mullit mit Feinheiten zwischen 3000 und 20000 Denier zum Einsatz. Alternativ können auch Fasern aus anderen Materialien verwendet werden. Das Sizing kann dabei organisch oder wasserbasiert sein. Vor dem Infiltrationsprozess wird die Schlichte thermisch entfernt, da diese die Infiltration des Faserbündels mit dem Schlicker behindert. Zuletzt wird das infiltrierte Faserbündel mittels computergesteuerter Wickeleinheit z.B. auf einen rotierenden zylindrischen Kern gewickelt. Als Wickelkörper ergibt sich dadurch ein Rohr. Das gewickelte Rohr kann nach der Wicklung auch aufgeschnitten werden und z.B. zu einer ebenen Platte umgeformt werden. Mit Hilfe des Wickelverfahrens können auch andere Wickelmuster, z.B. Gitter oder verschiedene Wickelwinkel, relativ einfach realisiert werden. Die gewickelten Körper müssen nach Fertigstellung gesintert werden, um keramische Eigenschaften zu erhalten. Die endgültigen Eigenschaften des Materials variieren je nach verarbeiteter Faser, verwendetem Schlicker und Wickelmuster. Typische Eigenschaften für den Werkstoff WHIPOX sind in Tabelle 2 zu finden. [14, 15]

Tabelle 2: Eigenschaften WHIPOX [16]

Dichte	1,5-3,0	g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit bei 1000°C	0,4-2,7	W/(m·K)
Wärmeausdehnungskoeffizient	4,3-8,4	10 ⁻⁶ /K
Elastizitätsmodul	40-200	GPa
Biegebruchfestigkeit	80-700	MPa
Zugfestigkeit	55-120	MPa
Gesamtporosität	25-50	%

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Materialien

Die aufbereiteten Schlicker bestehen aus mehreren Komponenten. Hauptbestandteile sind deionisiertes Wasser und ein keramisches Ausgangspulver. Um die Schlickereigenschaften zu beeinflussen werden zusätzlich Additive verwendet. In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und Anlagen vorgestellt:

- Keramisches Ausgangspulver CT3000SG Q01 (Fa. Almatis); Eigenschaften nach Herstellerangaben siehe Tabelle 3
- Deionisiertes Wasser
- Verflüssiger „DOLAPIX CE 64“ (Fa. Zschimmer und Schwarz)
- Glycerin (Fa. RS Components)
- Yttrium stabilisierte ZrO_2 -Mahlkugeln (Fa. Tosoh) und Al_2O_3 -Mahlkugeln (Fa. SSA-999W) mit verschiedenen Durchmessern
- Planetenkugelmühle „PULVERISETTE 6 classic line“ (Fa. Fritsch)
- Ringspaltkugelmühle „MS-18“ (Fa. FrymaKoruma)
- Taumelmischer Turbula „T10B“ und „T2F“ (Fa. WAB)
- Laborwaage „Explorer“ (Fa. OHAUS)

Tabelle 3: Materialeigenschaften CT3000SG Q01 nach Herstellerangaben [17]

Spezifische Oberfläche	7,5	m^2/g
Partikelgröße D50-Wert	0,5	μm
Partikelgröße D90-Wert	2,0	μm
Pressdichte (90 MPa)	2,25	g/cm^3
Al_2O_3-Gehalt	99,5	%
Na_2O-Gehalt	0,08	%
Fe_2O_3-Gehalt	0,02	%
SiO_2-Gehalt	0,03	%
CaO-Gehalt	0,02	%
MgO-Gehalt	0,07	%

3.2 Experimentelle Durchführung

Im nachfolgenden Kapitel wird die jeweilige Verarbeitung der Ausgangsmaterialien mit den verschiedenen Aufbereitungsmethoden beschrieben. Es wird genauer auf die beiden Mühlenarten eingegangen. Darüber hinaus wird die thermische Behandlung der Schlicker genauer thematisiert.

3.2.1 Schlickeraufbereitung

Das Ausgangspulver (CT3000SG Q01) kann im Anlieferungszustand direkt für die Schlickeraufbereitung verwendet werden. Wichtig für das Mahlergebnis ist die Wahl der Mahlkugeln, des Dispergiermittels und der Mühle. In den Versuchen kamen sowohl Aluminiumoxid-Mahlkugeln (Al_2O_3), als auch Zirkoniumoxid-Mahlkugeln (ZrO_2) zum Einsatz. Als Dispergiermittel wird deionisiertes Wasser verwendet. Um möglichst hohe Feststoffanteile im Schlicker zu erreichen, wird jedem Versatz zu Beginn 1,5 Ma-% Verflüssiger bezogen auf den Feststoffanteil zugegeben.

Für die Herstellung der WHIPOX-CMCs sind Schlicker mit hohen Feststoffgehalten besonders gut geeignet. Bei allen Mahlvorgängen wurde versucht ein Feststoffgehalt von 80 Ma-% einzustellen, um die Schlicker und die daraus hergestellten Abgüsse gut miteinander vergleichen zu können. Die Schlickeraufbereitung wurde mit zwei verschiedenen Mühlen durchgeführt – mit einer Planeten- und einer Ringspaltkugelmühle.

Wird der Schlicker nicht sofort verwendet, sondern einige Zeit unberührt stehen gelassen, kann sich eine Sedimentschicht am Boden absetzen. Wenn der Schlicker nach einer längeren Standzeit erneut untersucht werden soll, ist es erforderlich die Homogenität der Mischung erneut herzustellen. Das kann z.B. mit einem Taumelmischer Turbula T10B, für große Probenflaschen, oder T2F, für kleinere Probenflaschen realisiert werden. Das Gefäß, in dem sich der Schlicker befindet, wird im Mischer fixiert und der Mischvorgang gestartet. Das Homogenisieren ist notwendig, da das Absetzen der gröberen Partikel vom Rest der Mischung die Viskosität beeinflussen kann.

3.2.2 Planetenkugelmühle (PKM)

Für die Aufbereitungsversuche wurde die Planeten-Monomühle „PULVERISETTE 6 classic line“ verwendet. Mit dieser sind sowohl Trocken-, als auch Nassmahlungen von anorganischen oder organischen Proben möglich. Der Mahlprozess findet in einem 500 ml Mahlbecher aus Siliziumnitrid mit einer Geschwindigkeit von 450 Umdrehungen pro Minute statt. Aufgrund der Mahlbechergröße können mit der PKM nur geringe Mengen Schlicker hergestellt werden, die aber bereits für eine erste Charakterisierung ausreichen. Dadurch wird eine Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Aufbereitungsparameter

auf den Schlicker vereinfacht. Vom deionisierten Wasser als Dispergiermittel wird 10 oder 20 Vol-% durch Glycerin ersetzt. Für die Vorversuche in der PKM werden Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 2mm eingesetzt.

Mit der PKM wurden vier verschiedene Versätze untersucht, die in Tabelle 4 gegenübergestellt sind. Jeder Versatz enthält, neben den in der Tabelle aufgeführten Bestandteilen, noch 3g Verflüssiger. In Tabelle 4 sind ebenfalls die Masseverhältnisse der Mahlkugeln (MK) zum Feststoff (FS) angegeben.

Tabelle 4: Versätze für Planetenkugelmühle

Versatz	Mahlkugeln (2mm)	Pulver (CT3000SG Q01)	Wasser	Glycerin	Verhältnis (MK:FS)
A1	400g (Al_2O_3)	200g	50g	0 Vol-%	2:1
A2	400g (ZrO_2)				
B1	400g (Al_2O_3)	200g	45g	6,3g (10 Vol-%)	2:1
B2	400g (ZrO_2)				
C1	400g (Al_2O_3)	200g	40g	12,6g (20 Vol-%)	2:1
C2	400g (ZrO_2)				
D	600g (ZrO_2)	200g	40g	12,6g (20 Vol-%)	3:1

Die Versätze A-C wurden jeweils mit ZrO_2 und Al_2O_3 Mahlkugeln aufbereitet. Bei Versatz A-C wurden von den ZrO_2 - und Al_2O_3 -Mahlkugeln dieselben Massen eingewogen, sodass die Ergebnisse nach Verwendung derselben Kugelmassen verglichen werden konnten. Versatz D wurde nur mit ZrO_2 Mahlkugeln aufbereitet, allerdings wurde eine größere Masse von Mahlkugeln verwendet (600g), um dasselbe Kugelvolumen wie mit Al_2O_3 -Mahlkugeln zu erzielen. Die höhere Masse hat auch gleichzeitig das MK-FS-Verhältnis verändert. Die Auswirkungen von gleichen Kugelmassen oder -volumen sind in den Ergebnissen auf Seite 24 festgehalten.

Die Mühle wird bei allen Versuchen nach demselben Prinzip befüllt. Zuerst werden die Mahlkugeln in den Mahlbecher gefüllt. Nachfolgend wird das Pulver hinzugegeben. Wasser, Verflüssiger und Glycerin werden vorgemischt und zuletzt hinzugefügt. Nach der Befüllung wird der Mahlvorgang gestartet. Der Mahlvorgang erfolgt in 15-Minuten-Intervallen. Nach jeweils 15 Minuten werden durch Öffnen des Mahlbechers Proben für eine Partikelgrößenmessung entnommen. Durch die Mahlkugeln entsteht beim Mahlen sehr viel Energie, welche sich durch eine starke Hitzeentwicklung bemerkbar macht. Daher ist ein Abkühlen des Mahlbechers nach den einzelnen Intervallen erforderlich. Um den Abkühlprozess zu beschleunigen, werden mit Eiswasser gekühlte Tücher um den Mahlbecher gelegt. Die Aufbereitungsdauer unterscheidet sich je nach Versuch und liegt bei 45 bis 90

Minuten. Die bei der Aufbereitung gewonnene Schlickermenge liegt je nach Glycingehalt und Mahldauer zwischen 20 und 80 ml. [6]

3.2.3 Ringspaltkugelmühle

Für die Herstellung großer Schlickermengen kommt eine Ringspaltkugelmühle (Typ MS-18) zum Einsatz. Die Mühle ist mit einem Vormischgefäß verbunden, in welches zu Beginn Wasser und Additive gefüllt werden. Unter stetigem Rühren mit 290 rpm wird das keramische Pulver nach und nach zur Flüssigkeit gegeben. Aus dem Vormischgefäß wird der vorgemischte Schlicker mit einer Geschwindigkeit von 140 rpm permanent durch die Mühle und wieder zurück ins Vormischgefäß gepumpt.

Als Dispergiermittel kommt deionisiertes Wasser zum Einsatz, wobei 10 oder 20 Vol-% des Wassers durch Glycerin ersetzt werden. Bei der Ringspaltkugelmühle werden Mahlkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 1 mm verwendet. Während des Mahlvorgangs werden nach jeweils 15 Minuten Proben entnommen, um den Schlicker zu charakterisieren. Dafür werden etwa 60 ml in einen Becher abgefüllt. Von diesen Proben werden Partikelgröße und Viskosität gemessen. Nach 120, 150 und 180 Minuten werden größere Proben von ca. einem Liter entnommen, die nach Beendigung des Mahlvorgangs für eventuelle spätere Untersuchungen aufbewahrt werden. Neben Partikelgröße und Viskosität wird von den großen Proben zusätzlich der Feststoffgehalt ermittelt. Die maximale Aufbereitungsdauer lag bei 180 Minuten. Der Mahlprozess muss für eine Kühlung nicht unterbrochen werden, da durch ein integriertes Kühlsystem permanent aktiv gekühlt wird.

Mit der Ringspaltkugelmühle wurden insgesamt 4 Versätze mit demselben MK-FS-Volumenverhältnis aufbereitet. Jeder Versatz enthält, neben den in Tabelle 5 aufgeführten Bestandteilen, noch 180g Verflüssiger. Es wurden von Versatz B zwei Ansätze mit Al_2O_3 - und ZrO_2 - und von Versatz C nur mit ZrO_2 -Mahlkugeln hergestellt. Versatz A ist ein vorhandener Standardschlicker und wurde für Untersuchungen bereitgestellt.

Tabelle 5: Versätze Ringspaltkugelmühle

Versatz	Mahlkugeln (1mm)	Pulver (CT3000SG Q01)	Wasser	Glycerin
A	1481g (Al_2O_3 -MK)	12000g	3000g	0 Vol-%
B1	1481g (Al_2O_3 -MK)	12000g	2700g	378g (10 Vol-%)
B2	2270g (ZrO_2 -MK)	12000g	2700g	378g (10 Vol-%)
C	2270g (ZrO_2 -MK)	12000g	2400g	756g (20 Vol-%)

3.2.4 Thermische Behandlung

Sintern ist die abschließende Wärmebehandlung und ein wichtiger Schritt in der Keramikherstellung. Bei diesem Schritt erhalten die Materialien die keramischen Eigenschaften. Vor der Sinterung ist es erforderlich die Grünlinge kontrolliert zu trocknen, da es durch enthaltene Restfeuchte zu Rissbildung oder anderen Defekten kommen kann. Nach der Trocknung werden erstmals der Durchmesser und das Gewicht der Proben ermittelt. Beim Trocknen verdampft das in den Proben enthaltene Wasser, was den resultierenden Gewichtsverlust erklärt.

Zur Bestimmung der maximalen Prozesstemperatur beim Sintervorgang werden sogenannte Prozess-Temperatur-Kontrollringe (PTCR) verwendet. Die Kontrollringe weisen eine Schwindung proportional zum Wärmeeintrag auf. Der Schwindungsgrad ist dabei abhängig von der Temperatur im Ofen, der Dauer des Prozesses und den Wärmeleitbedingungen. Die Bestimmung der maximal erreichten Temperatur beim Sinterprozess erfolgt durch das Vermessen des Außendurchmessers der Kontrollringe. Nach der Sinterung erfolgt eine erneute Ermittlung des Durchmessers und des Gewichts der Proben. Die beim Sinterprozess zusätzlich auftretenden Gewichtsverluste sind auf enthaltene Additive zurückzuführen. Diese bleiben nach der Trocknung im Abguss zurück, da deren Siedepunkte über der maximalen Trocknungstemperatur liegen.

Für die thermische Behandlung und die Bestimmung von Schwindung und Gewichtsverlust werden folgende Öfen und Materialien eingesetzt:

- Trocken- bzw. Wärmeschrank (Fa. Memmert)
- Kammerofen (Modell MLR 1600, Fa. Thermal Technology): $T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$, Heizkurve: Raumtemperatur (RT) bis 1300°C bei 5 K/Min, Haltezeit 60 Minuten, Abkühlen auf RT mit natürlicher Abkühlrate
- PTCR – Typ STH und Auswerttabelle (Fa. Ferro electronic materials B.V.)
- Verschiedene Messschieber (Fa. Mitutoyo)
- Laborwaage (Modell Explorer, Fa. OHAUS)

Zur Ermittlung der Sinterschwindung und Dichte der verschiedenen Schlickerrezepte, werden Abgüsse von den Schlickern hergestellt. Dafür werden Gipsformen verwendet, die mit einer kreisrunden Vertiefung mit einem Durchmesser von etwa 73 mm versehen sind. Zusätzlich werden flache Kunststoffringe mit demselben Außendurchmesser genutzt. Der Ring wird in der Vertiefung platziert und mit Klebeband an der Gipsform fixiert. Das Klebeband ist notwendig, da der Schlicker sonst unter den Ring und aus der Gipsform fließt. In den Kunststoffring werden etwa 60g Schlicker gegossen.

Für die Feststellung der richtigen Methode zur Abgussherstellung wurden Testabgüsse angefertigt. Es wurde z.B. eine vorangegangene Entgasung des Schlickers bei den Vorversuchen untersucht. Dadurch werden störende Einflüsse

wie Luftblasen aus dem Schlicker entfernt. Für die Entgasung wird ein Exsikkator verwendet, der an eine Vakuumpumpe (Vakuum Pumping Unit PC 3010 VARIO, Fa. Vacuubrand) angeschlossen wird. Zusätzlich wurden verschiedene Abdeckungen getestet, wie z.B. eine Kunstglas- oder Holzplatte, ein Papieruch oder eine Kunststofftüte (Abbildung 4).

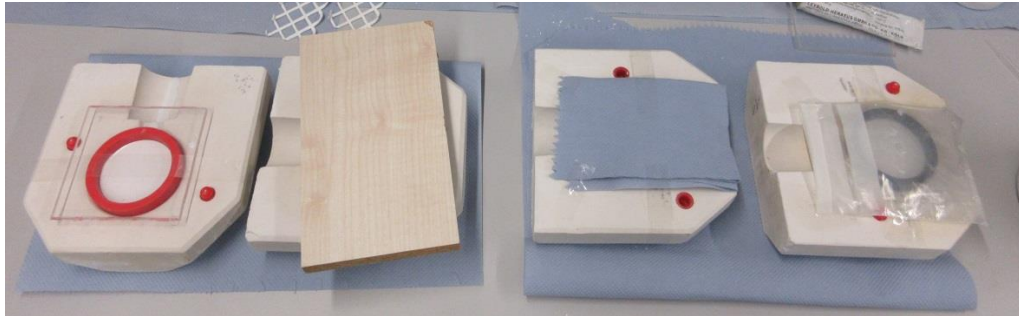


Abbildung 4: Testabgüsse mit verschiedenen Abdeckungen

Es wurden auch einige Versuche ohne Abdeckung gemacht. Des Weiteren wurde eine vorangegangene Wässerung des Gipses untersucht. Auch verschiedene Folien wurden unter dem Kunststoffring angebracht, beispielsweise Loch-, PTFE- oder Klarsichtfolien. Vereinzelt wurde die Gipsform statt bei RT auch im Kühlschrank gelagert. Damit wurde eine langsamere Verfestigung des Schlickers untersucht. Die Testabgüsse wurden anfangs direkt bei 100°C für 24 Stunden getrocknet. Später wurde die Temperatur von 40 bis 100°C stetig um 20°C erhöht, wobei die einzelnen Temperaturen jeweils 24 Stunden gehalten wurden. Danach erfahren die Abgüsse im Sinterofen die endgültige Wärmebehandlung. Der Zustand der Testabgüsse nach dem Sintern variierte stark. Abbildung 5 zeigt Beispiele für gerissene bzw. gebrochene Abgüsse.

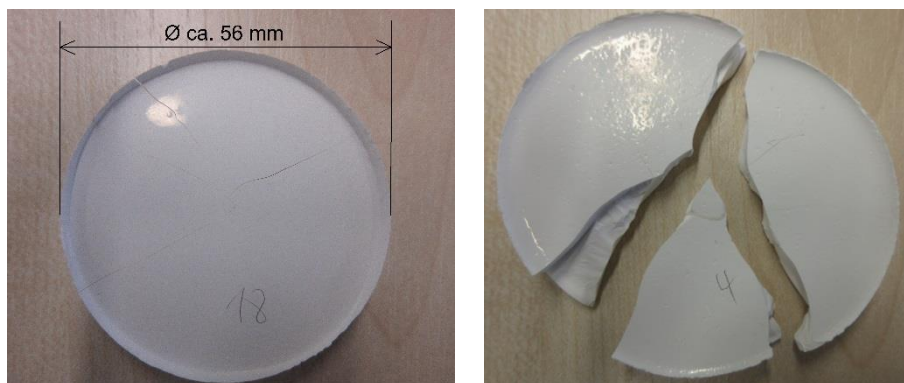


Abbildung 5: Zustand der Abgüsse 18 (links) und 4 (rechts) nach dem Sintern

Aufgrund der Zustände konnten bestimmte Methoden bei der endgültigen Abgussherstellung ausgeschlossen werden. Ohne Abdeckung und mit einem einfachen Papiertuch trocknet der Schlicker zu schnell aus, was zu Rissbildung führt. Wird der Gips nicht gewässert, entstehen nach dem Sintern vermehrt Risse. Die Verwendung von Folien verlangsamt nur den Trocknungsprozess und führt zu

keinem besseren Ergebnis. Die Abgüsse aus dem Kühlschrank unterscheiden sich nicht von den Abgüssen, die bei RT gelagert wurden, zudem ist diese Methode zeitaufwendiger. Werden die Abgüsse direkt bei 100°C getrocknet, ist der Temperaturunterschied zu groß, was ebenfalls zu Rissbildung führt. Folgende Methoden werden favorisiert:

- Vorangegangene Entgasung des Schlickers
- Gipswässerung
- Geeignete Abdeckung (z.B. Glas- oder Holzplatte)
- Lagerung des Gipses bei RT
- Schonende Trocknung mit stetiger Temperaturerhöhung

Nachdem die Erstellungsmethode feststeht, werden die folgenden Abgüsse alle nach demselben Prinzip produziert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen und eine Rissbildung zu minimieren. Trotz einheitlicher Methode blieben Risse nicht vollständig aus. Die Rissbildung erhöht sich mit steigendem Glycingehalt. Des Weiteren war festzustellen, dass durch Verwendung von ZrO_2 -Mahlkugeln bei der Aufbereitung mehr Risse entstehen als bei der Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln.

Auch die Mühlenart beeinflusst das Auftreten von Rissen. Die Abgüsse des Schlickers aus der Planetenkugelmühle reißen bei gleichem Glycingehalt weniger bis gar nicht. Der Zustand der Abgüsse nach dem Sintern beeinflusst nachfolgende Messungen, wie z.B. die Dichtebestimmung. Durch Risse lagert sich auch mehr Wasser im Abguss ein und das gemessene Nassgewicht wird verfälscht. [18]

3.3 Charakterisierungsmethoden

Mit Hilfe der Charakterisierung werden die Eigenschaften eines Schlicker ermittelt. Dadurch ist es möglich verschiedene Schlicker untereinander zu vergleichen. Es wurden Partikelgrößenmessungen und rheologische Untersuchungen durchgeführt, der Feststoffgehalt ermittelt und mittels Rasterelektronenmikroskops (REM) die Mikrostruktur der gesinterten und präparierten Proben untersucht. In den folgenden Kapiteln werden die Charakterisierungsmethoden näher beschrieben.

3.3.1 Partikelgrößenmessung

Da die Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung einen wichtigen Kennwert oxidkeramischer Schlicker darstellt, ist deren Bestimmung Bestandteil jeder Schlickercharakterisierung. Um diesen Kennwert zu ermitteln wird das Laser-Streulichtspektrometer vom Typ HORIBA LA-960 der Firma Retsch verwendet.

Damit können Partikel der Größe 0,01 bis 5000 μm untersucht werden und es ist sowohl für Trocken- als auch für Nassmessungen geeignet. Da der Schlicker bereits in flüssiger Form vorliegt, eignet sich dafür am besten eine Nassmessung. Das Gerät arbeitet auf der Basis von Laser-Diffraktometrie. Im Analysator befinden sich Detektoren für Seitwärts-, Rückwärts- und Vorwärtsstreuung. Trifft ein Laserstrahl auf einen Partikel in der Dispersion, kommt es an diesem zu Beugung, Brechung, Reflexion oder Adsorption. Die Streuungsarten hängen davon ab, ob der Partikel größer oder kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls. Es entstehen verschiedene Streulichtmuster an den Detektoren, die dann in spezifische Signale umgewandelt werden. Für die Lichteinstrahlung kommen zwei Quellen mit unterschiedlicher Wellenlänge zum Einsatz, eine rote Laserdiode (650 nm) und eine Blaulicht-LED (450-482 nm). Das kurzwellige Licht der Blaulicht-LED wird stärker gestreut. Daher wird diese bevorzugt für die kleineren Partikel verwendet, da kleine Partikel weniger Licht streuen als große Partikel. Für die großen Partikel wird die Laserdiode genutzt.

Als Dispergierflüssigkeit wird bei den Versuchen deionisiertes Wasser verwendet. Für die Partikelmessung werden wenige Tropfen des Schlickers mit deionisiertem Wasser stark verdünnt. Danach werden 4-7 Tropfen der verdünnten Probe dem sogenannten Dispergierbad zugeführt. Die Auswertungssoftware des Messgeräts ist mit einer Transmissionsanzeige ausgestattet. In dieser werden die aktuellen Transmissionswerte der Laserdiode (roter Balken) und der LED (blauer Balken) angezeigt. Die Probenzugabe korreliert mit dieser Transmissionsanzeige. Ohne Probe liegt der Wert bei 100% und mit steigender Probenkonzentration nimmt die Transmission ab. Für jede Quelle gibt es einen idealen Transmissionsbereich und damit eine ideale Probenkonzentration. Wird zu wenig oder zu viel Probe hinzugegeben und damit der ideale Bereich nicht erreicht oder überschritten, kann das die Ergebnisse verfälschen. [19, 20]

3.3.2 Rheologische Untersuchung

Das Fließverhalten der Schlicker ist ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung von Ox-CMCs. Sind die Schlicker z.B. nicht fließfähig genug können die Faserbündel nicht vollständig infiltriert werden. Bei zu dünnflüssigen Schlickern werden die Faserbündel zwar vollständig infiltriert, allerdings besteht die Gefahr, dass der Schlicker durch das Faserbündel hindurchläuft und nicht genug Schlicker zwischen den Einzelfasern zurückbleibt.

Das Fließverhalten der hergestellten Schlicker wird mit einem Rotationsrheometer der Firma Anton Paar (Rheometerserie MCR, Modell 102) in Kombination mit einem konzentrischen Zylinder-Messsystem (CC27) bestimmt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden alle Proben bei 20°C gemessen, da die Viskosität temperaturabhängig ist. Die Viskosität wird in einem Scherratenbereich von 0,1 bis 1000 s^{-1} bestimmt. Zum Temperatúrausgleich muss das Rheometer inklusive Kühlung mindestens eine Stunde vor der ersten Messung eingeschaltet werden. Für die Messung wird der Schlicker bis zur Markierung auf der Innenseite in den

trockenen, zylindrischen Messbecher überführt und anschließend in das Rheometer eingesetzt. Nachdem die Messgeometrie im Messbecher auf die vorgesehene Messposition gefahren ist, wird auf dem Messbecher eine Abdeckung platziert, um ein Abdampfen und damit Hautbildung der Probe zu vermeiden. Anschließend wird die Messung gestartet. Mit Hilfe der Software RheoCompass™ können z.B. die Viskosität oder Scherraten graphisch dargestellt und ausgewertet werden.

Um die Auswirkungen der Schlickermenge im Messbecher des Rheometers zu überprüfen, wurden Testmessungen mit einem Schlicker und verschiedenen Füllständen durchgeführt. Im Messbecher befindet sich eine Markierung, bis zu welcher der Schlicker maximal eingefüllt werden sollte. Für die Untersuchung wurde Schlicker bis zur Hälfte und zu drei Vierteln unterhalb der Markierung gefüllt und gemessen. Verglichen wurden die Messungen zusätzlich mit den Werten bei korrekt bis zur Markierung befülltem Messbecher. Nach Übereinanderlegen der resultierenden Kurven lässt sich kein signifikanter Unterschied feststellen. Ist also nur wenig Probe vorhanden und der Messbecher kann nicht vollständig bis zur Markierung gefüllt werden, können die Ergebnisse dennoch als repräsentativ angenommen werden. Allerdings sollte mindestens die Hälfte der Markierung erreicht sein. [21]

3.3.3 Bestimmung des Feststoffgehalts

Der Feststoffgehalt des Schlickers ist eine essenzielle Größe bei der Herstellung und beeinflusst die Eigenschaften der CMCs. Die Feuchtemessung wird mit dem Feuchte-Analyzer MB35 der Firma OHAUS durchgeführt. Für die Messung wird mit einer Einmalpipette etwa 2-3g des Schlickers auf die Probenschale gegeben, der Deckel der Feuchtwaaage geschlossen und die Messung gestartet. Durch das Halogen-Heizelement im Gerät wird die Probe auf 160 °C erhitzt, wodurch die flüssigen Anteile verdampfen. Auf dem Display der Waage wird die Feuchte als Gewichtsverlust in Prozent angezeigt. Da die Siedepunkte von Glycerin und Verflüssiger über 160°C liegen, lassen sich diese durch die Feuchtwaaage nicht entfernen und werden bei der Messung nicht berücksichtigt. Dadurch liegt der mit der Feuchtwaaage gemessene Wert über dem theoretischen Feststoffgehalt. Somit ist diese Methode bei Schlickern mit zugegebenen Additiven ungenau.

Eine weitere und genauere Möglichkeit zur Bestimmung des Feststoffgehalts ist die Ermittlung über den Gewichtsverlust. Durch den Trocknungs- und Sinterprozess lassen sich die flüssigen Anteile vollständig aus dem Abguss entfernen. Der relative Anteil in Prozent ergibt sich aus dem zuvor gemessenen Nassgewicht und dem am Schluss gemessenen Trockengewicht des Abgusses nach dem Sintern. Der durch den Gewichtsverlust ermittelte Feststoffgehalt liegt näher am theoretischen Wert, als bei der Bestimmung mit der Feuchtwaaage (siehe Tabelle 7). [22]

3.3.4 REM – Probenpräparation

Die Mikrostruktur der monolithischen Matrixproben wird an Schliften mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Proben müssen dafür speziell präpariert werden. Kleine Probenstücke von ca. 5x5x5 mm³ werden mit einem 2-Komponenten Epoxidharz (Gatan G-1) auf einer Heizplatte bei ca. 120°C vollständig infiltriert und dadurch versiegelt. Gleichzeitig wird die Probe für den nachgeschalteten Einbettprozess stabilisiert. Der Einbettprozess erfolgt mit einer Warmeinbettpresse der Firma Struers (Modell: LaboPress-1) bei 180°C und einer Kraft von ca. 10 kN. Zu Beginn ist auf dem Pressstempel ein Trennmittel aufzubringen. Das ist notwendig, um die fertige Probe wieder ohne Probleme von der Presse zu entfernen. Nachdem die Probe platziert wurde, wird über einen Trichter das Einbettmittel zugegeben. Als Einbettmittel wird Conductomet 1 der Firma Bühler verwendet. Danach wird die Einbetteinheit heruntergefahren, der Trichter entfernt, der Oberstempel mit der Einbetteinheit verschraubt und die Heizung eingeschaltet (180°C). Bis zum nächsten Schritt ist eine Wartezeit von ca. 30 Sekunden einzuhalten. Die Einbetteinheit wird anschließend soweit hochgefahren, bis eine Kraft von ca. 10 kN erreicht ist. Nach zwei Minuten wird die Heizung ausgeschaltet und das Kühlwasser langsam aufgedreht. Nach etwa drei Minuten ist die Probe ausreichend abgekühlt und kann nach Ausschalten der Kühlung aus der Einbettpresse entnommen werden. Die Probenhöhe variiert je nach zugegebener Einbettmittelmenge. Um die Probe unterscheiden zu können, wird am Rand eine Gravur angebracht (siehe Abbildung 6).

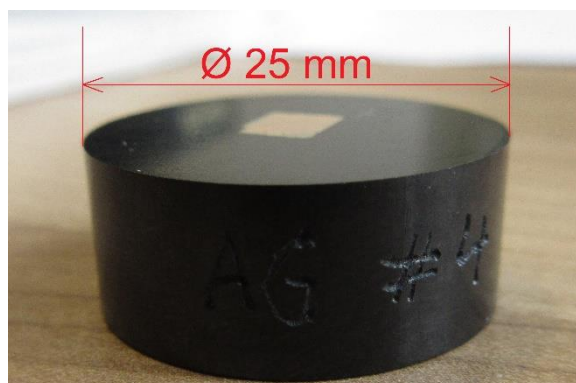


Abbildung 6: Beispiel einer präparierten Probe für REM mit Beschriftung (AG # 4)

Zum Schleifen der eingebetteten Proben kommt ein Schleif- und Poliergerät (Modell: Saphir 250 M2, Hersteller ATM) zum Einsatz. Als Schleifpapier wird SiC-Papier mit einer Körnung von 500 und 800 und einem Durchmesser von 200mm verwendet. Die eingebetteten Proben werden per Hand, bei einer Drehzahl von 150 rpm, unter ständiger Wasserzufuhr möglichst planparallel freigeschliffen. Poliert werden die Proben mit einem einspindligem Schleif- und Poliergerät mit Schleif- und Polierkopf (Saphir 550 mit Rubin 520, Hersteller ATM). Hier können Arbeitsscheiben mit einem Durchmesser von 200 bis 300 mm genutzt werden. Die Proben werden mit insgesamt drei verschiedenen Scheiben bearbeitet, wobei

zuerst eine Diamantscheibe mit einer Körnung von 8 μm eingesetzt wird. Zu Beginn des Prozesses wird der Schleif- und Polierkopf heruntergefahren und der integrierte Probenhalter mit den Proben bestückt. Zusätzlich wird überprüft, ob das Wasser ausgedreht ist. Die Maschine wird, nachdem die gewünschten Parameter für den ersten Bearbeitungsschritt eingestellt sind (30N, 150 rpm, Dauer von 1:30 min), gestartet. Wichtig ist, dass nach jedem Bearbeitungsschritt Proben und Probenhalter sorgfältig gereinigt werden. Damit die Scheibe nicht zu heiß wird, muss während des ersten Schritts per Hand Flüssigkeit zugeführt werden. Bevorzugt wird hier Alkohol verwendet, da sich dadurch die Scheibe leichter reinigen lässt. Für das Schleifergebnis ist jedoch irrelevant, ob Wasser oder Alkohol genutzt werden.

Für den nächsten Schritt kommt ein Polierruch mit Seidenoberfläche zum Einsatz. Auf der Polierscheibe wird Diamantspray mit einer Korngröße von 3 μm aufgetragen. Das ist notwendig, da die Stoffscheibe selbst keine abrasive Wirkung hat und somit durch das Diamantspray noch etwas von der Probe abgetragen werden kann. Die Geräteparameter können nun entweder beibehalten oder verändert werden und der Vorgang wird erneut gestartet.

Die Oberfläche der Polierscheibe für Bearbeitungsschritt 3 besteht aus Schaumgummi. Auf die Scheibe wird als Poliermittel eine kolloidale Siliziumoxidsuspension (OP-S) in Kombination mit Spülmittel aufgetragen. Das Spülmittel wird beigemischt, damit das Poliermittel nicht von der Scheibe gespült wird. Das Gerät wird erneut gestartet. Während der dritte Schritt abläuft, wird nach Bedarf manuell Wasser hinzugegeben, damit Schaum entsteht, mit dem sich die Polierpaste durch das Spülmittel bindet. Die eingestellte Zeit variiert je nach Material. Nachdem der Großteil der Zeit abgelaufen ist, wird das Wasser durchgängig angestellt und die Proben dadurch abgespült. Um Poliermittel zu entfernen, welches sich in Spalten auf der Oberfläche setzen kann, werden die Proben kurz im Ultraschallbad behandelt. Zuletzt werden die Proben ein letztes Mal im Poliergerät auf der Schaumgummischeibe platziert, final mit viel Wasser gespült und abschließend vorsichtig abgetupft. Die Proben sind nun für eine Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop fertig präpariert. [23]

3.3.5 Rasterelektronenmikroskop (REM)

An manchen Proben befindet sich noch in den Poren sitzendes Wasser vom vorangegangenen Polieren. Da im Rasterelektronenmikroskop keine Wasserrückstände vorhanden sein sollten, muss das Wasser vorher vollständig durch Trocknung der Proben entfernt werden. Für solche Zwecke eignet sich der Thermo-Ofen der Firma Melag.

Vor der endgültigen Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop werden die polierten Proben noch in einer Bedampfungsanlage des Typs SCD 500 der Firma BAL-TEC präpariert. In dieser werden die Proben mit Platin bedampft, um die Keramik leitfähig zu machen. Die Bedampfung wird in einer Vakuumkammer bei 10^{-4} bis 10^{-3} mbar durchgeführt. Durch die gezielte Zugabe von Argonatomen,

welche gegen die Platinplatte in der Anlage schlagen, entsteht eine Platinwolke, die sich auf die Probe legt. Die Platinschicht ist nur sehr dünn (max. ca. 2-3 nm) und für das bloße Auge nicht sichtbar, reicht aber aus, um den Strom zu leiten.

Um die Mikrostruktur der präparierten Proben sichtbar zu machen, wird ein Rasterelektronenmikroskop (Modell Ultra 55, Firma Zeiss) verwendet. Durch das Erhitzen der Kathode (hier: Wolframdraht) werden Elektronen emittiert. Ringförmige Elektromagnete bündeln diese zu einem Elektronenstrahl, der beim Auftreffen auf die Probenoberfläche Elektronen aus der Probe schlägt. Dabei unterscheidet man zwischen Sekundärelektronen, für die topographische Abbildung der Probe, und Rückstreuелеktronen, die materialspezifische Graustufen erzeugen. Schwere Elemente erscheinen hell, leichte Elemente zeichnen sich hingegen als dunkle Bereiche ab. Um größere Flächen der Probe abzubilden, wird der Elektronenstrahl mit Hilfe der Elektromagnete abgelenkt und dadurch zeilenweise über die Probe bewegt. Die Elektronen werden von einem Detektor erfasst und lösen Lichtsignale aus, die in elektrische Signale umgewandelt werden.

Von jeder Probe werden insgesamt sechs Aufnahmen bei 100-, 500-, 1000-, 5000-, 10000- und 50000-facher Vergrößerung angefertigt. Das ist für eine einfachere Vergleichbarkeit der Proben untereinander sinnvoll. Der Arbeitsabstand wird zu Beginn auf 8mm festgelegt und bleibt bei allen Aufnahmen und Proben unverändert. Die Untersuchungen erfolgen bei einem Vakuum von 2×10^{-5} mbar und einer Anregungsspannung von 5 kV. [2]

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche vorgestellt und ausführlich beschrieben. Bei allen Versuchen wurde ausschließlich das Pulver CT3000SG Q01 verwendet. Für ein besseres Verständnis wird zu Beginn eine Probenbezeichnung nach folgendem Schema eingeführt:

ABXX-YY

A: verwendete Mühle; P=Planetenkugelmühle; R=Ringspaltkugelmühle

B: verwendeter Mahlkörper; Z=ZrO₂; A=Al₂O₃

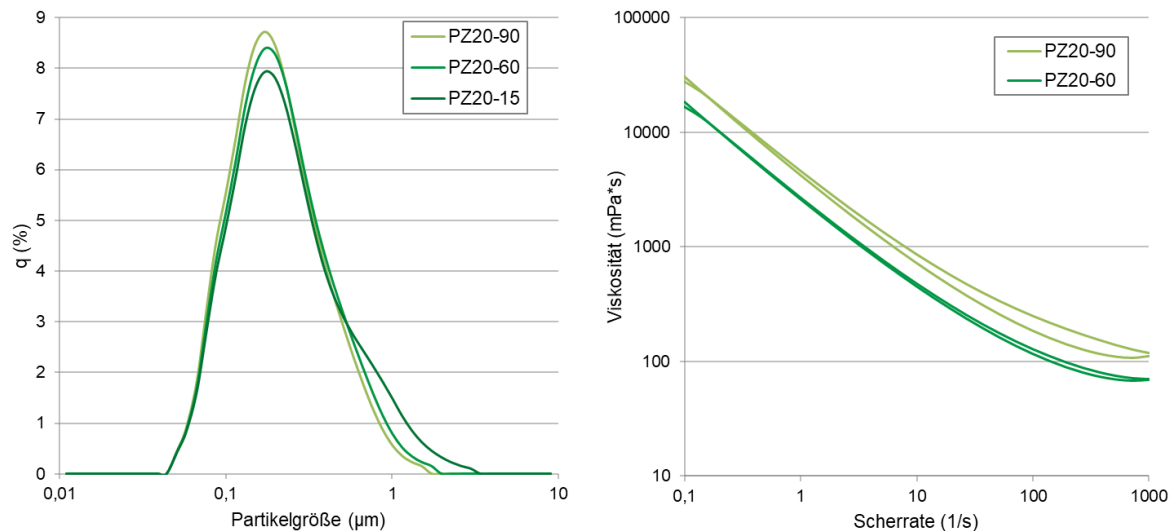
XX: Glycingehalt im Schlicker in Vol-%

YY: Aufbereitungsdauer in Minuten

Aus der Bezeichnung gehen die jeweiligen Aufbereitungsparameter hervor; z.B. PZ20-90, Aufbereitung des Schlickers für 90 min mit ZrO₂-Mahlkugeln in der Planetenkugelmühle mit einem Glycingehalt von 20 Vol-%. Musste für eine Probenentnahme zwischen den Intervallen der Mahlbecher der PKM geöffnet werden, wird die Schlickerbezeichnung durch ein angehängtes a ergänzt.

4.1 Schlickerherstellung in Planetenkugelmühle

Aufgrund von Voruntersuchungen sind einige grundlegende Erkenntnisse bezüglich des Mahlverhaltens gewonnen worden. Es wurden Veränderungen der Partikelgrößenverteilung und der Viskosität in Bezug auf die Mahldauer beobachtet. Die Partikelgrößen werden mit Hilfe einer Verteilungsdichtekurve in Abbildung 7a) dargestellt und dafür die Dichteverteilung q (%) über der Partikelgröße d (µm) aufgetragen. Die Abszisse wird logarithmiert.



a) PSD nach 15, 60 und 90 min Mahlzeit

b) Viskosität nach 60 und 90 min Mahlzeit

Abbildung 7: Auswirkungen steigender Mahlzeit auf Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität in der Planetenkugelmühle

Zur Beurteilung des Mahlverhaltens wurden in 15 Minuten Intervallen Proben genommen und die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Unabhängig von den verwendeten Mahlkörpern (Al_2O_3 oder ZrO_2 mit 2 mm Durchmesser) wurde beobachtet, dass die Partikelgröße mit zunehmender Aufbereitungsdauer abnimmt und es beim verwendeten Pulver CT3000SG Q01 zu einer Verfeinerung der Partikel kommt.

Auch die Viskosität ist abhängig von der Mahlzeit. Sie steigt mit längerer Aufbereitungsdauer und zeigt thixotropes Verhalten. Dieses Verhalten konnte bei Verwendung von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Mahlkörpern beobachtet werden. Verdeutlicht ist dieser Zusammenhang in Abbildung 7b).

Schlickereigenschaften, wie Viskosität und Feststoffgehalt, werden durch eine Probennahme zwischen den Mahlintervallen beeinflusst. Viskosität und Feststoffgehalt (FG) liegen bei gleichen Aufbereitungsparametern höher, wenn der Mahlbecher zwischen den Mahlintervallen geöffnet wird (PZ20-90a). Die Partikelgrößenverteilung wird im Gegensatz zu Viskosität und Feststoffgehalt davon nicht beeinträchtigt. In Abbildung 8 sind die Auswirkungen der Öffnung des Mahlbeckers für eine Probenentnahme zur Veranschaulichung dargestellt. Die auftretenden Unterschiede im theoretischen und gemessenen Feststoffgehalt werden in Kapitel 3.3.3 erklärt. Bei der Verwendung von Aluminiumoxid-Mahlkugeln ist dasselbe Verhalten beobachtet worden.

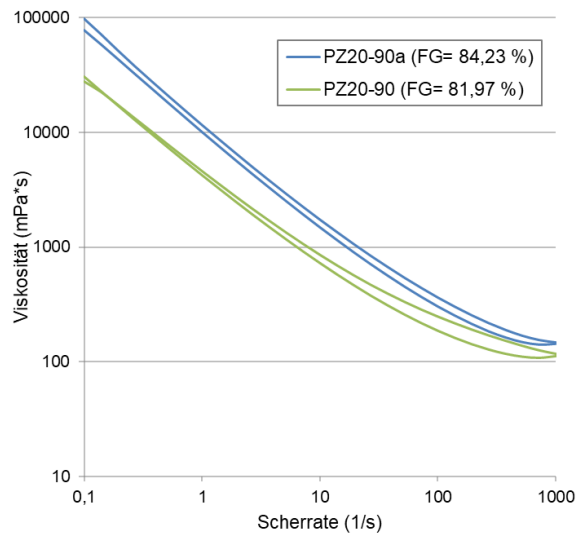
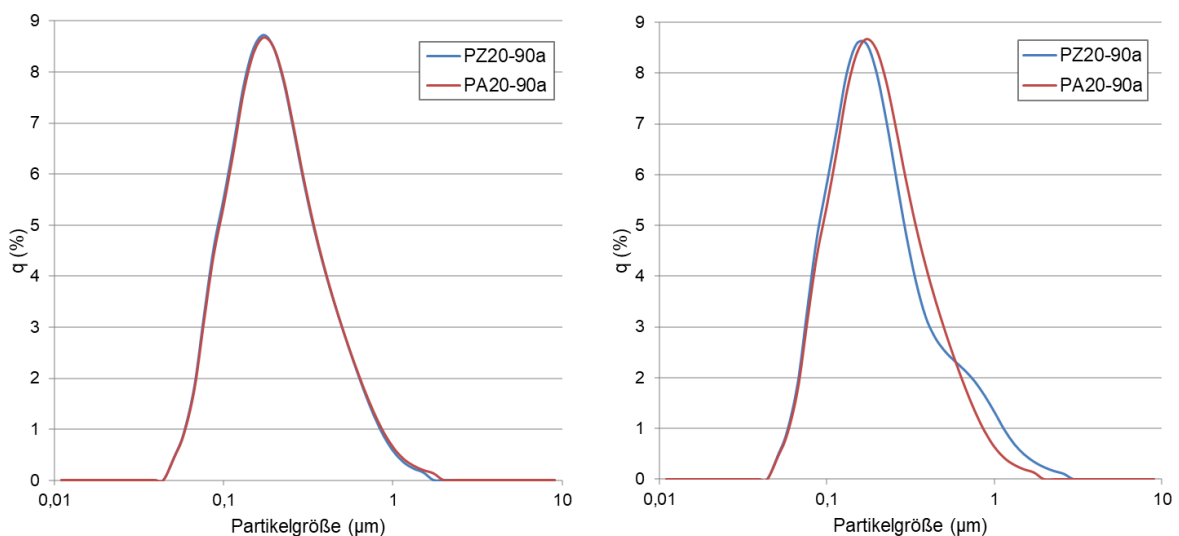


Abbildung 8: Einfluss der Probennahme zwischen den Mahlintervallen auf die Viskosität (theoretischer FG = 78,25%)

4.1.1 Vergleich ZrO_2 - und Al_2O_3 -Mahlkugeln

Für den Mahlkelvergleich wurden Schlicker mit Al_2O_3 - und ZrO_2 -Mahlkugeln hergestellt und anschließend Partikelgrößenverteilung sowie Rheologie miteinander verglichen. Zwei Einflussfaktoren wurden bei den Versuchen berücksichtigt: der Einfluss von gleichen Mahlkelmassen und gleichen Mahlkelvolumen. Aufgrund der geringeren Dichte ist das Volumen an Al_2O_3 -Mahlkugeln bei gleichen Kugelmassen größer. Demzufolge unterscheidet sich der Energieeintrag der Kugeln in das Mahlgut, wodurch das Mahlergebnis variiert. Die Auswirkungen von gleichen Kugelmassen und -volumen auf die Partikelgröße sind in Abbildung 9a) und b) veranschaulicht.



a) Auswirkung gleicher Kugelmassen auf PSD

b) Auswirkung gleicher Kugelvolumen auf PSD

Abbildung 9: Einfluss der Mahlkelart auf die Partikelgrößenverteilung (PSD)

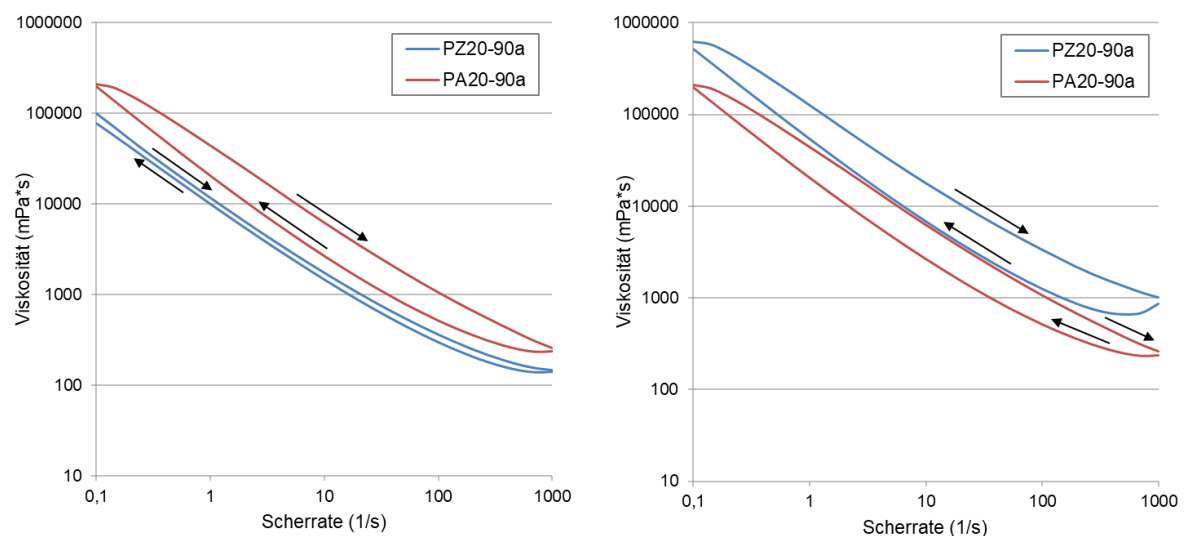
Bei gleichen Massen ist kein Unterschied zwischen den Kugelarten zu erkennen. Es liegt bei beiden eine eher monomodale Verteilung vor. In Tabelle 6 sind die zugehörigen D10-, D50- und D90-Werte aufgelistet.

Tabelle 6: D10, D50 und D90-Werte der Partikelgrößenmessungen bei gleichen Mahlkugel Masse- und Volumenverhältnissen

Gleiches Mahlkugel Masseverhältnis (90 min gemahlen)			
Mahlkugeln	D10-Wert (µm)	D50-Wert (µm)	D90-Wert (µm)
ZrO₂ (400 g)	0,08498	0,17777	0,45384
Al₂O₃ (400 g)	0,08581	0,18030	0,46634
Gleiches Mahlkugel Volumenverhältnis (90 min gemahlen)			
Mahlkugeln	D10-Wert (µm)	D50-Wert (µm)	D90-Wert (µm)
ZrO₂ (600 g)	0,08396	0,17424	0,58503
Al₂O₃ (400 g)	0,08581	0,18030	0,46634

Die D-Werte beschreiben dabei, wie viel Vol-% der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Die D50-Werte liegen mit 0,17777 µm und 0,18030 µm eng beieinander (Tabelle 6). Bei gleichem Kugelvolumen erzielt man mit ZrO₂-Mahlkugeln eine etwas feinere Partikelgrößenverteilung. Zusätzlich sind Ansätze einer bimodalen Verteilung erkennbar. Der D50-Wert liegt bei Verwendung desselben Volumens an ZrO₂-Mahlkugeln (600g Mahlkugeln) bei 0,17424 µm und damit niedriger als beim Vergleich der Versätze mit gleichen Kugelmassen (je 400g Mahlkugeln) (Tabelle 6).

Die Auswirkungen auf die Viskosität sind in Abbildung 10a) und b) dargestellt.



a) Viskosität bei gleichen Kugelmassen

b) Viskosität bei gleichem Kugelvolumen

Abbildung 10: Einfluss der Mahlkugelart auf die Viskosität

In den Diagrammen wird jeweils die Hin- und Rückkurve (schwarze Pfeile) der Viskositätsmessungen gezeigt. Bei Verwendung gleicher Kugelmassen für die Aufbereitung der Schlicker, ist die Viskosität des Schlickers PZ20-90a nach 90 min Aufbereitung niedriger und weist eine geringere Thixotropie auf (blaue Kurve, Abbildung 10a) als bei Schlicker PA20-90a. Die Viskositätsverläufe der Schlicker, die mit gleichem Mahlkugelvolumen aufbereitet wurden, unterscheiden sich im Gegensatz dazu signifikant (Abbildung 10b). Die Viskosität von Schlicker PZ20-90a ist jetzt deutlich höher und zeigt stärkere Thixotropie (blaue Kurve). Die Thixotropie ist nun vergleichbar mit der des Schlickers PA20-90a.

Durch die Anpassung der Menge von ZrO_2 -Mahlkugeln an das Kugelvolumen von 400g Al_2O_3 -Mahlkugeln, erhält man für die ZrO_2 -Mahlkugeln und das Pulver zusätzlich ein verändertes Mahlkugel(MK)-Feststoff(FS)-Masseverhältnis. Auf Seite 12 ist dieses Verhältnis durch Gegenüberstellung des Versatzes bereits dargestellt. Durch das höhere MK-FS-Verhältnis ergibt sich eine feinere Partikelgrößenverteilung und man erhält eine bimodale Verteilung, wohingegen bei einem MK-FS-Verhältnis von 2:1 eine monomodale Verteilung vorliegt. Der Vergleich wurde nach einer Mahlzeit von 90 min gemacht. Die Viskosität liegt beim MK-FS-Verhältnis 3:1 um den Faktor 10 höher als beim Verhältnis 2:1 und zeigt darüber hinaus ein ausgeprägtes thixotropes Verhalten.

4.1.2 Einfluss durch Zugabe von Glycerin

Neben den Mahlkugeln wurden auch die Auswirkungen von unterschiedlichen Mengen an Glycerin im Schlicker untersucht. Es wird deutlich, dass die Viskosität des Schlickers mit 10 Vol-% Glycerin höher liegt, als beim Schlicker mit 20 Vol-% Glycerin (Abbildung 11). Darüber hinaus ist die Thixotropie des Schlickers mit geringerem Glyceringehalt deutlich ausgeprägter. Die Partikelgröße bleibt unabhängig vom Glycerinanteil gleich. Diese Erkenntnisse konnten unabhängig von den verwendeten Mahlkugelarten beobachtet werden.

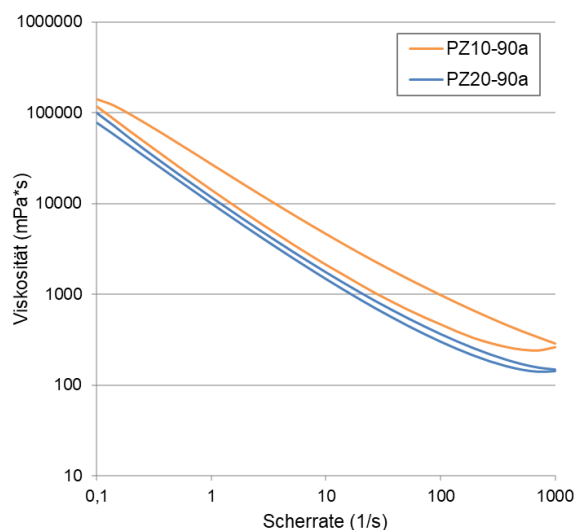


Abbildung 11: Beeinflussung der Viskosität durch den Glyceringehalt

4.2 Schlickerherstellung in Ringspaltkugelmühle

Die Ergebnisse und Beobachtungen, die bei der Herstellung der Schlicker mit der Ringspaltkugelmühle (RSK) gewonnen werden konnten, werden in diesem Kapitel gezeigt. In Tabelle 7 sind die Schlicker mit zugehörigen Feststoffgehalten (FG) aufgelistet. Der Feststoffgehalt wird, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, mit der Feuchtwaaage bestimmt oder über den Gewichtsverlust beim Sintern berechnet. Auf manche der Schlicker wird erst in Kapitel 4.3 und 4.4 eingegangen.

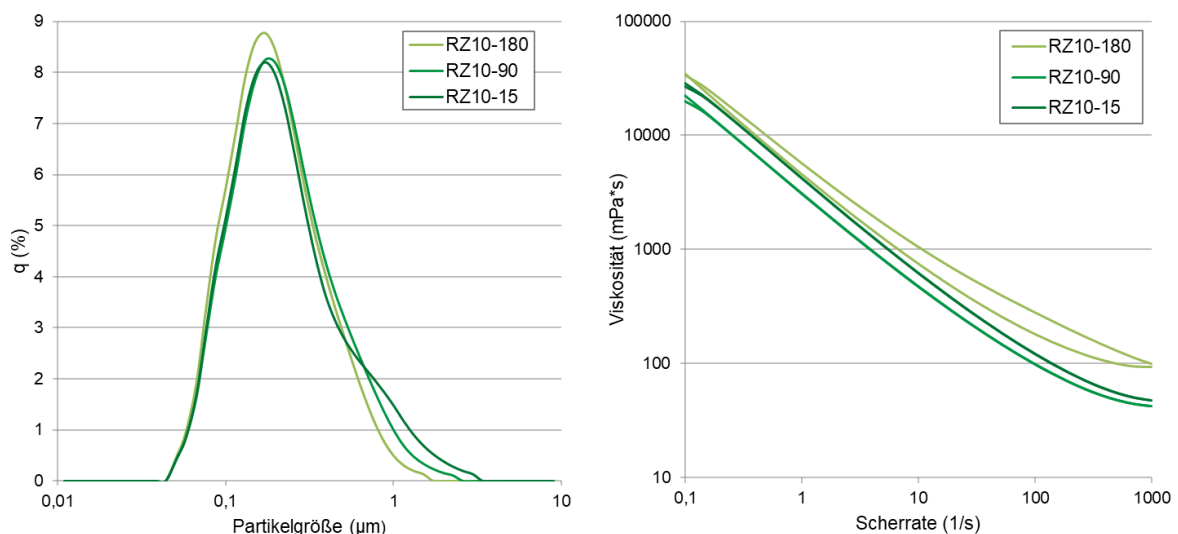
Tabelle 7: Schlickervariationen und die zugehörigen Feststoffgehalte

Schlickerbezeichnung	FG _{theoretisch} (Ma-%)	FG _{Feuchtwaaage} (Ma-%)	FG _{berechnet} (Ma-%)
RA0-120	79,05	80,25	78,88
RA10-120	78,65	80,48	77,37
RA10-180	78,65	80,64	77,25
RZ10-120	78,65	80,64	77,46
RZ10-150	78,65	80,81	77,88
RZ10-180	78,65	80,36	77,96
RZ20-120	78,25	81,39	76,74
RZ20-180	78,25	81,46	76,89

Der höchste berechnete Feststoffgehalt mit über 78 % ist bei Schlicker RA0-120, ohne Glycerin gegeben. Bei einem Glyceringehalt von 10 Vol-% liegt der berechnete Feststoffgehalt zwischen 77 % und 78 %. Die Schlicker RZ20-120 und RZ20-180 haben den niedrigsten Feststoffgehalt. Diese Proben haben mit 20 Vol-% den höchsten Glyceringehalt. Mit steigendem Glyceringehalt sinkt demzufolge

der Feststoffgehalt. Zwischen Feststoffgehalt und Mahlkugelart bzw. Mahldauer ist kein direkter Zusammenhang zu erkennen. Besonders gut zu erkennen ist, dass die theoretischen und tatsächlichen Feststoffgehalte abweichen. Die Feststoffgehalte der Feuchtwage liegen etwa um 1% höher als die theoretischen FG, während die gemessenen FG niedriger sind als die theoretischen FG.

Wie auch mit der Planetenkugelmühle (PKM), wurden mit der RSK Versuche durchgeführt, die zu einigen grundlegenden Erkenntnissen geführt haben. Wie in Abbildung 12a) und b) zu erkennen ist, verhalten sich die Partikelgröße und Viskosität mit steigender Mahlzeit wie in der Planetenkugelmühle.



a) PSD mit steigender Mahlzeit

b) Viskosität mit steigender Mahlzeit

Abbildung 12: Auswirkungen steigender Mahlzeit auf Schlickereigenschaften in der Ringspaltkugelmühle

Mit zunehmender Mahldauer werden die Partikel feiner und die Viskosität steigt. Beim Schlicker RZ10 tritt ein thixotropes Verhalten früher auf als beim Schlicker RA10 (Abbildung 13). Zudem ist bei RZ10-180 eine ausgeprägtere Thixotropie und höhere Viskosität als bei RA10-180 festzustellen. Außerdem ist zu erkennen, dass die Viskositätskurven bei Aufbereitung mit Al_2O_3 -Mahlkugeln deutlich enger beieinanderliegen.

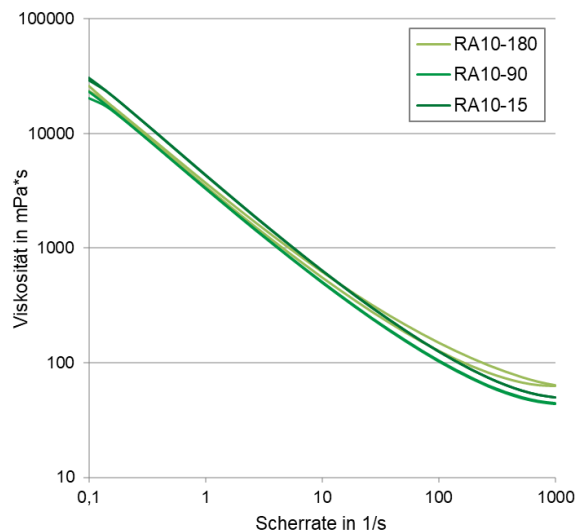
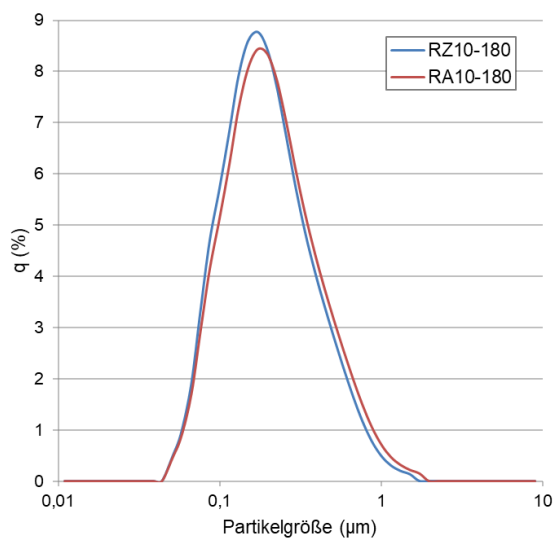
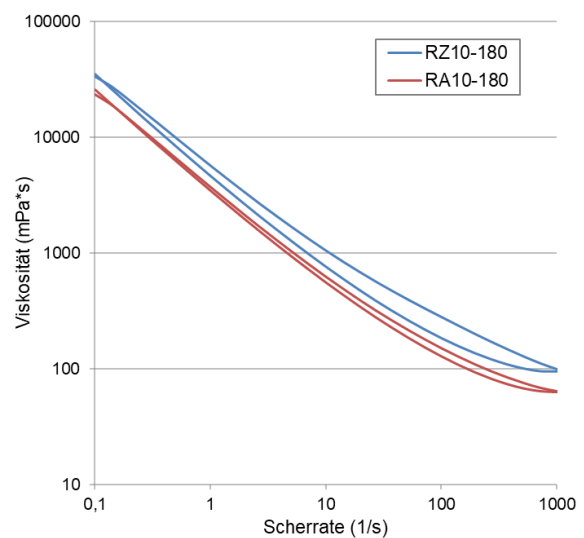


Abbildung 13: Veränderung der Viskosität mit steigender Mahlzeit bei Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln in RSK

Auch in der RSK wurden die Ergebnisse nach der Aufbereitung mit verschiedenen Mahl­kugeln miteinander verglichen. In der RSK werden im Gegensatz zur PKM nie dieselben Kugelmassen herangezogen. Bei dieser Mühlenart wird immer dasselbe Kugelvolumen für einen Mahlvorgang verwendet. Die Ergebnisse für die Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 14a) und Tabelle 8 veranschaulicht.



a) Partikelgrößenverteilung (PSD) bei verschiedenen Mahl­kugelarten



b) Viskosität bei verschiedenen Mahl­kugelarten

Abbildung 14: Einfluss der Mahl­kugelart auf die Schlickereigenschaften in der RSK

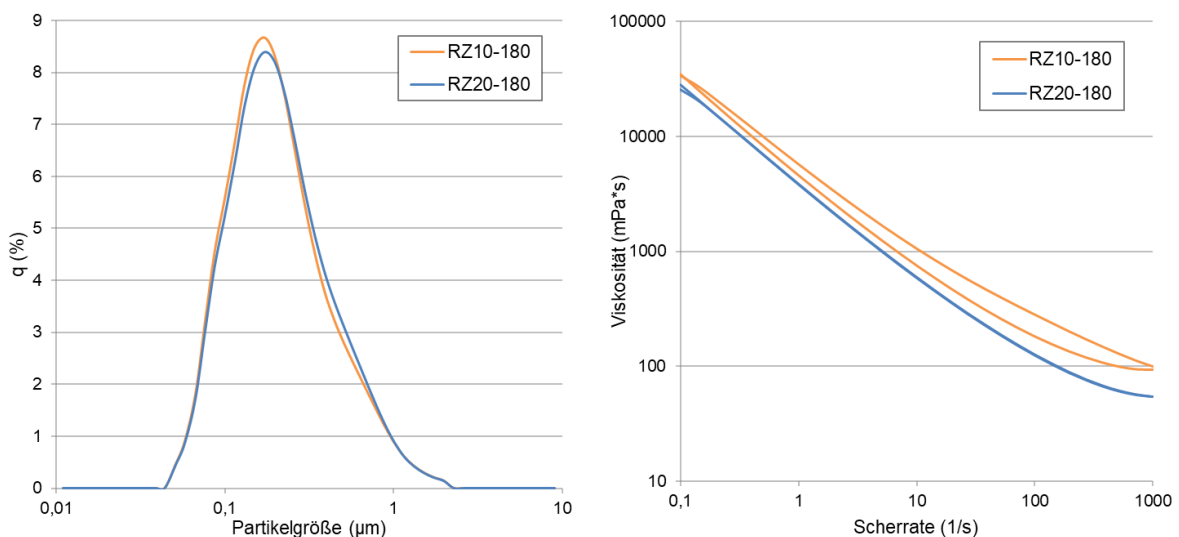
Tabelle 8: Partikelgrößenverteilung durch verschiedene Mahl­kugelarten

Probe	D10-Wert (μm)	D50-Wert (μm)	D90-Wert (μm)
RZ10-180	0,08402	0,17441	0,44128
RA10-180	0,08718	0,18639	0,48827

Bei Schlicker RZ10-180 wird eine geringfügig feinere Verteilung erzielt, als bei RA10-180. Die Verfeinerung wird durch den Unterschied im D50-Wert erkennbar. RZ10-180 weist einen Wert von $0,17441\ \mu\text{m}$ auf, wohingegen dieser bei Schlicker RA10-180 bei $0,18639\ \mu\text{m}$ liegt.

In Abbildung 14b) ist erkennbar, dass die Viskosität des Schlickers RA10-180 (rote Kurve) niedriger ist. Die Hin- und Rückkurve dieses Schlickers liegen enger zusammen. Demzufolge ist die Thixotropie geringer als bei Probe RZ10-180. Insgesamt ist das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung und der resultierende Feststoffgehalt unabhängig von dem Material der verwendeten Mahlkugeln. Allerdings hat die Auswahl der Mahlkugeln einen Einfluss auf die resultierende Viskosität. Bei Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln ist die Viskosität niedriger und die Thixotropie deutlich weniger ausgeprägt.

Wie bereits bei Versuchen mit der PKM festgestellt wurde, hat der Glycingehalt einen Einfluss auf die Schlickereigenschaften. In Abbildung 15a) und b) sind die Auswirkungen einer Änderung des Glycingehalts nach Aufbereitung mit der RSK zu sehen.



a) Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Glycingehalt b) Viskosität in Abhängigkeit vom Glycingehalt

Abbildung 15: Einfluss des Glycingehalts auf die Schlickereigenschaften in der Ringspaltkugelmühle

Die Partikelgrößenverteilung ändert sich bei unterschiedlichen Glycingehalten nur geringfügig. Bei beiden Kurven liegt eine eher monomodale Verteilung vor. Die Partikelgrößenverteilung ist bei RZ10-180 etwas feiner als bei RZ20-180.

Die Viskosität des Schlickers RZ10-180 liegt über dem gesamten Scherratenbereich höher und zeigt zusätzlich ein starkes thixotropes Verhalten. Bei RZ20-180 tritt keine Thixotropie auf.

4.2.1 Auswirkungen längerer Standzeit

Wird ein frisch aufbereiteter Schlicker längere Zeit unberührt stehen gelassen, hat die Standzeit einen Einfluss auf die Viskosität. Die Viskosität liegt nach längerer Zeit höher als direkt nach der Aufbereitung. Dies ist insbesondere bei hohen Scherraten der Fall. Bei einer Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ liegen alle Kurven auf etwa derselben Höhe. Zusätzlich weisen einige Schlicker nach längerer Standzeit eine wesentlich höhere Thixotropie auf. Das ist sowohl bei ZrO_2 -Mahlkugeln, als auch bei Al_2O_3 -Mahlkugeln zu beobachten (Abbildung 16). Ein Einfluss auf die Partikelgröße konnte dabei nicht festgestellt werden.

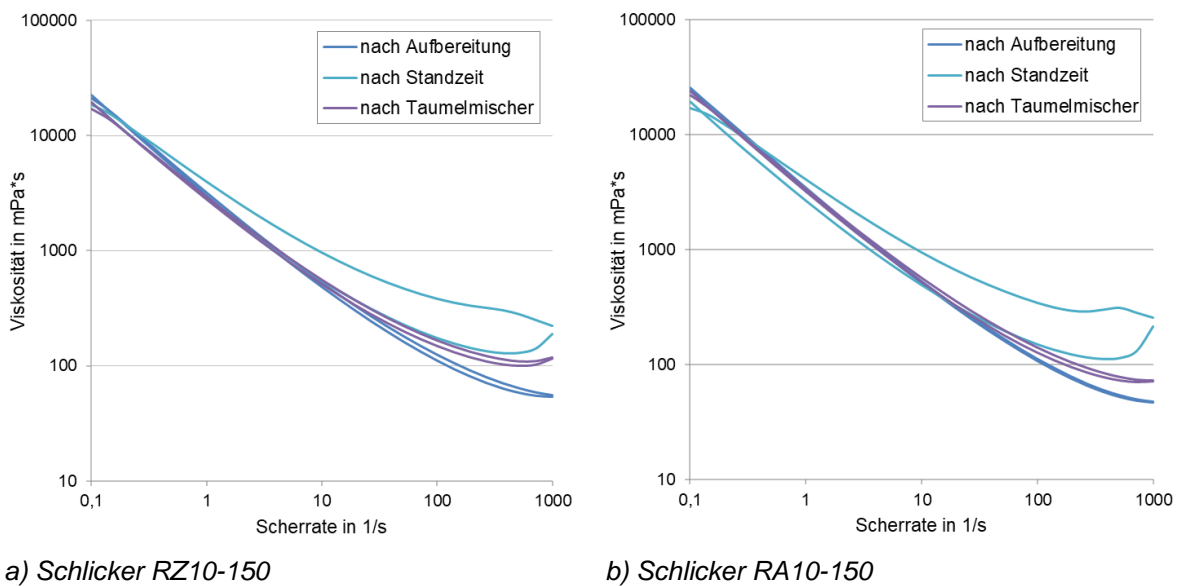


Abbildung 16: Veränderung der Viskosität durch eine längere Standzeit und den Einsatz des Taumelmischers

Aufgrund der Ergebnisse der Langzeitversuche wurde untersucht, ob das Aufschütteln der Schlicker nach längerer Standzeit mit einem Taumelmischer einen Einfluss auf die Viskosität hat. Für die Untersuchungen wurde aufgrund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse derselbe Schlicker wie für die Langzeitversuche verwendet (RZ10-150 und RA10-150). Das Homogenisieren im Taumelmischer hat keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung.

Das durch die Standzeit aufgetretene starke thixotrope Verhalten ist nach dem Einsatz des Taumelmischers reduziert worden (Abbildung 16). Die Thixotropie ist nach dem Aufschütteln vergleichbar mit der Thixotropie direkt nach der Aufbereitung. Die Viskosität ist bei niedrigen Scherraten unverändert. Bei hohen Scherraten ist bei Schlicker RZ10-150 eine Abnahme der Viskosität durch das Homogenisieren von ca. $130 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ auf etwa $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufgetreten. Allerdings wird die Viskosität von etwa $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, die direkt nach der Aufbereitung gemessen wurde nicht wieder erreicht (Abbildung 16a). [11]

4.3 Verhalten der Schlicker im Wickelprozess

Im Zuge der Arbeit wurden drei verschiedene Schlicker mit variierenden Aufbereitungsparametern einem Praxistest unterzogen und CMCs hergestellt. Vor dem Wicklungsprozess wurden alle verwendeten Schlicker im Taumelmischer aufgeschüttelt. Die Viskositäten wurden erneut gemessen und in Abbildung 17 gegenübergestellt.

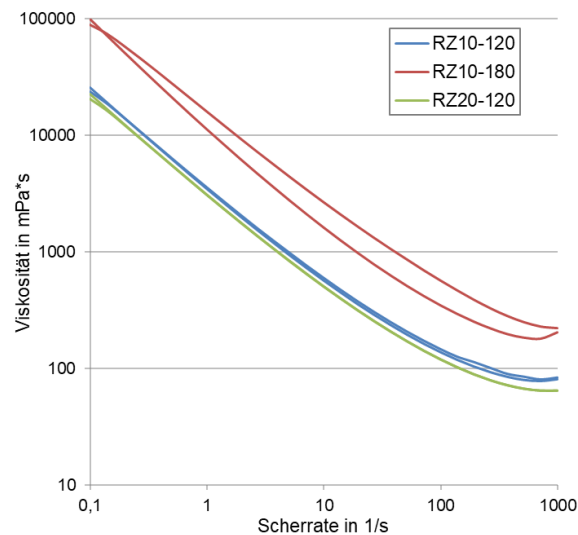


Abbildung 17: Vergleich der Viskositäten der Schlicker vor der Wicklung

Die Viskositätskurven von Schlicker RZ10-120 und RZ20-120 liegen eng beieinander und auch der Kurvenverlauf ist vergleichbar. Die Viskositätskurve von Schlicker RZ10-180 unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen Kurven. Die Viskosität liegt über dem gesamten Scherratenbereich höher als bei den anderen Schlickern. Zusätzlich weist die Kurve eine starke Thixotropie auf. Alle CMCs wurden mit einem Wickelwinkel von 45° und 14 Lagen hergestellt. Das Wickelmodul wurde während des gesamten Prozesses befeuchtet, um ein Austrocknen des Schlickers zu verhindern. Die Wicklungen wurden am Schluss zu einer Platte aufgetrennt. Während des Wickelprozesses verhielten sich Schlicker RZ10-120 und RZ20-120 sehr ähnlich und unproblematisch (Abbildung 18).



Abbildung 18: Aufnahmen während der Wicklung von Schlicker RZ10-120

Starke Abweichungen traten bei Schlicker RZ10-180 auf. An den Strukturen an der Oberfläche der Wicklung während der Herstellung (Abbildung 19) ist zu erkennen, dass der Schlicker deutlich zähflüssiger ist. Im Vergleich zu den anderen Schlickern gab es bei der Herstellung mit Schlicker RZ10-180 Probleme. Faserbrüche, die bis hin zum Wickelkern transportiert wurden, mussten häufig entfernt werden. Bei Faserbrüchen handelt es sich um Ansammlungen von Kurzfasern, die sich zu einem Knäul zusammenballen. In Lage 3 kam es zu einem Fadenriss und das Faserbündel musste neu aufgelegt werden. Zum Beseitigen dieser Störungen musste der Herstellungsprozess immer wieder angehalten werden.

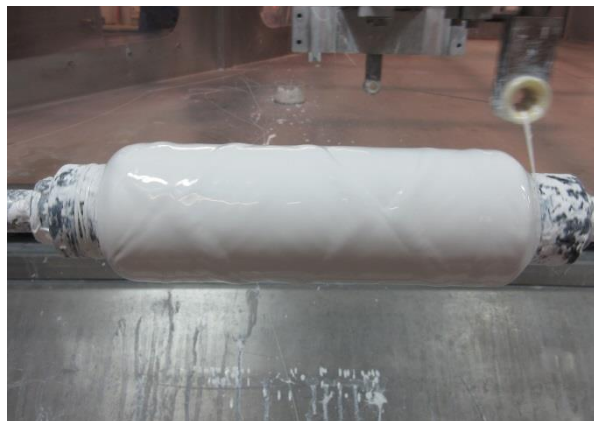
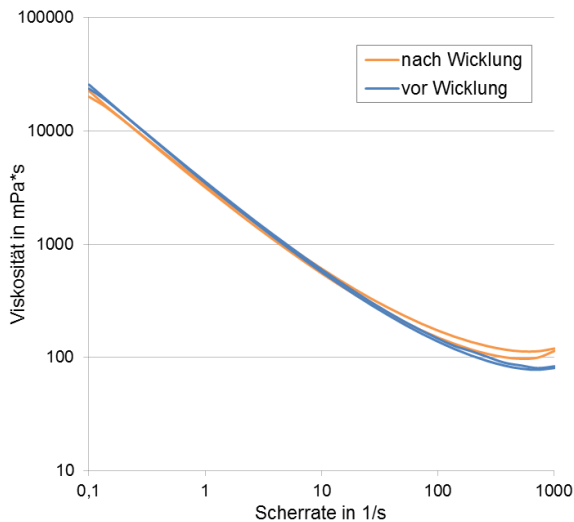
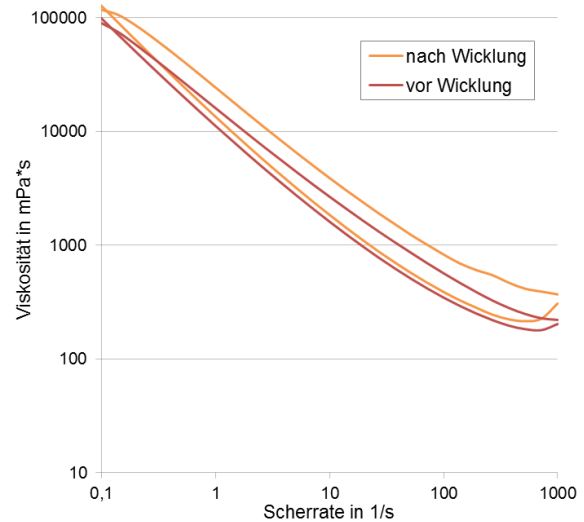


Abbildung 19: Aufnahmen während der Wicklung von Schlicker RZ10-180

Nach der Herstellung wurde die Viskosität der Schlicker erneut gemessen. Bei Schlicker RZ20-120 erfolgte die Messung direkt nach der Herstellung. Hier trat keine Änderung der Viskosität während der Wicklung auf. Schlicker RZ10-120 wurde zwei Tage und Schlicker RZ10-180 einen Tag nach der Herstellung gemessen. Die Probenflaschen wurden vorher mit der Hand erneut aufgeschüttelt. Die Viskosität von Schlicker RZ10-120 ist nach der Herstellung nur leicht erhöht (Abbildung 20a). Im Gegensatz dazu ist die Viskosität von Schlicker RZ10-180 nach Herstellung des CMC deutlich höher mit stark ausgeprägter Thixotropie (Abbildung 20b).



a) Schlicker RZ10-120



b) Schlicker RZ10-180

Abbildung 20: Vergleich der Viskosität von Schlicker RZ10-120 und RZ10-180 vor und nach der Wicklung

4.4 Sinterverhalten und Mikrostruktur der Matrixproben

Für die Untersuchung der Sinterschwindung und der Mikrostruktur wurden die gesinterten Proben von Schlickern mit verschiedenen Aufbereitungsparametern herangezogen. Diese sind bereits zusammen mit den Feststoffgehalten in Tabelle 7 aufgelistet.

4.4.1 Sinterverhalten

Um das Sinterverhalten verschiedener Schlicker zu analysieren, wurde die Brenn- bzw. Sinterschwindung bestimmt. Dafür wurde der Durchmesser der erstellten Matrixproben vor und nach dem Sinterprozess ermittelt. Die prozentuale Schwindung der Proben wird für eine Sintertemperatur von 1300°C mit 60 min Haltezeit in Abbildung 21 über dem Glyceringehalt aufgetragen.

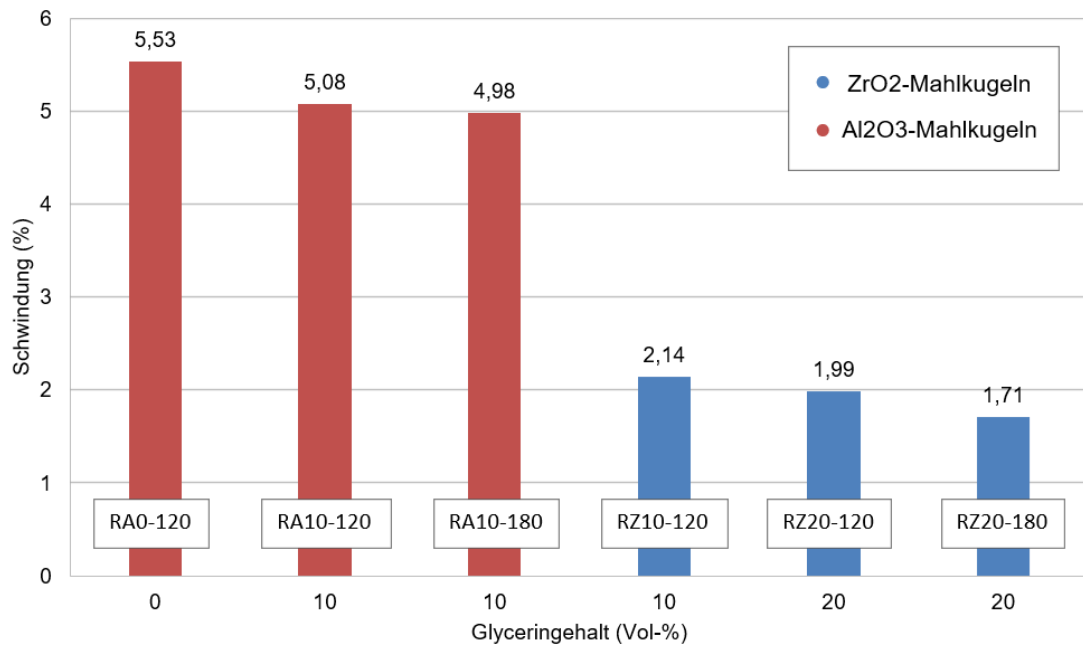
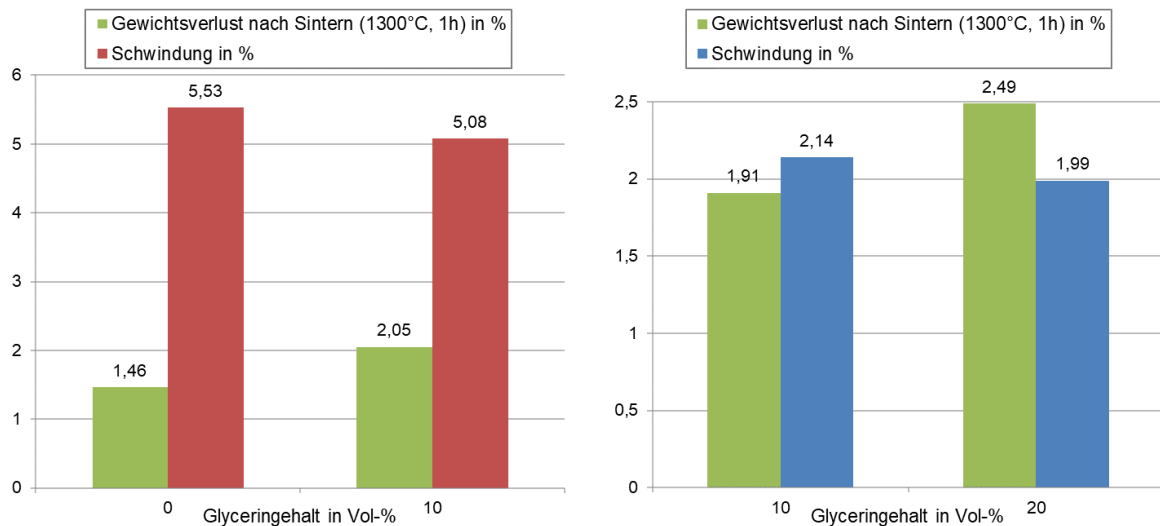


Abbildung 21: Brennschwindung der bei 1300°C gesinterten Proben in %

Die Proben der Schlicker, die mit Al₂O₃-Mahlkugeln aufbereitet wurden (RA0-120, RA10-120 und RA10-180), weisen mit ca. 5 – 5,5 % die größte Sinterschwindung auf. Die Sinterschwindung der Proben, die mit ZrO₂-Schlickern hergestellt wurden (RZ10-120, RZ20-120 und RZ20-180) liegt im Gegensatz dazu nur im Bereich von ca. 1,7 – 2 %. Unabhängig von der verwendeten Mahlkegelart bei der Aufbereitung der Schlicker, nimmt die Schwindung mit steigendem Glyceringehalt ab. Auch die Mahldauer beeinflusst die Sinterschwindung. Beim Vergleich von RA10-120 mit RA10-180 und RZ20-120 mit RZ20-180 fällt auf, dass die Schwindung mit steigender Mahldauer sinkt.

Beim Vergleich des Gewichtsverlusts von Trocknung zu Sinterung zeigen sich durch die verschiedenen Aufbereitungsparameter ebenfalls Unterschiede. Insbesondere der Glyceringehalt hat hierbei einen Einfluss. Trägt man den Gewichtsverlust nach dem Sinterprozess und die Schwindung über dem Glyceringehalt auf, ist ein Zusammenhang erkennbar (Abbildung 22).



a) Gewichtsverlust und Schwindung von Probe RA0-120 und RA10-120

b) Gewichtsverlust und Schwindung von Probe RZ10-120 und RZ20-120

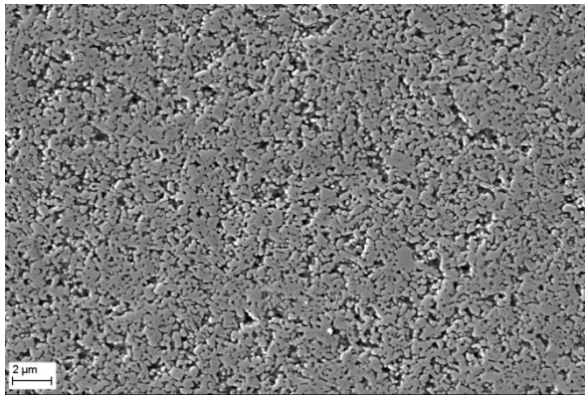
Abbildung 22: Zusammenhang Gewichtsverlust nach Sintern, Schwindung und Glycerinegehalt

Mit steigendem Glycerinegehalt nimmt der Gewichtsverlust nach dem Sintern zu, wohingegen die Schwindung geringer wird. In den Diagrammen sind nur die Ergebnisse der Schlicker aufgetragen, die mit der Ringspaltkugelmühle hergestellt wurden. Die Untersuchungen der Schlicker aus der Planetenkugelmühle bestätigen diesen Zusammenhang und sind hier nicht weiter aufgeführt.

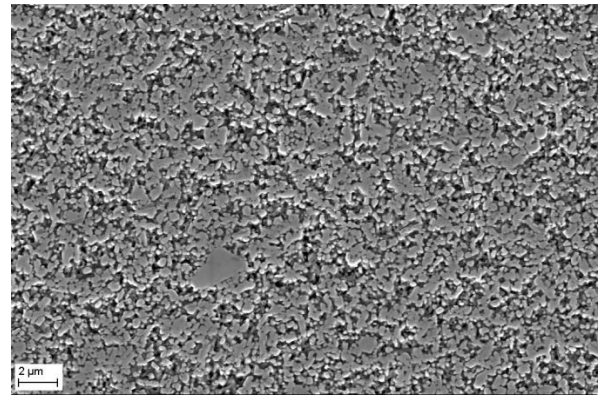
4.4.2 Mikrostrukturelle Untersuchungen

Die Proben für die mikrostrukturelle Untersuchung wurden, wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Proben wurden bei 1300°C 60 min gesintert. Die Unterschiede der Proben sind gegeben durch die verschiedenen Aufbereitungsparameter der Schlicker, wie Glycerinegehalt, Mahlkugellart oder Mahldauer. Im folgenden Kapitel werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen Proben gezeigt. Insgesamt sind die Gefüge aller untersuchten Proben sehr homogen.

In der Aufnahme von Probe RA0-120 (Abbildung 23a) wirkt das Gefüge sehr dicht gepackt. Beim Vergleich mit allen REM-Bildern liegt bei dieser Probe die dichteste Packung vor. Die bei der Partikelgrößenmessung festgestellte Partikelgrößenverteilung spiegelt sich auch im Mikrogefüge wider. Die Körner weisen unregelmäßige Formen auf und liegen im Größenbereich von etwa 0,2 bis 2 µm. Bei Probe RA10-120 (Abbildung 23b) bleiben, verglichen mit RA0-120 (ohne Glycerin), größere Poren nach der Sinterung zurück. Auch die Porenanzahl ist größer. Die Form und Größenordnung der Körner ist zwar der von RA0-120 ähnlich, aber die Körner liegen durch die größeren Poren weiter auseinander.



a) Probe RA0-120 bei 10.000-facher Vergrößerung

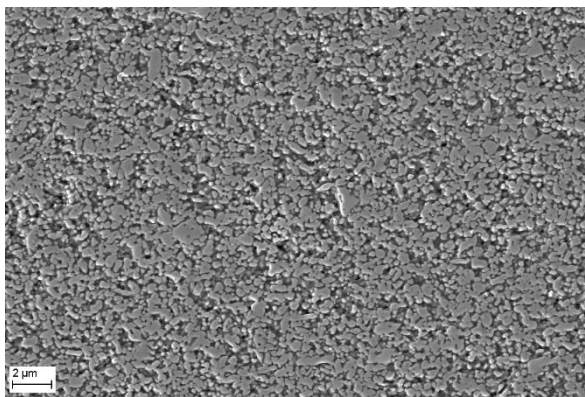


b) Probe RA10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung

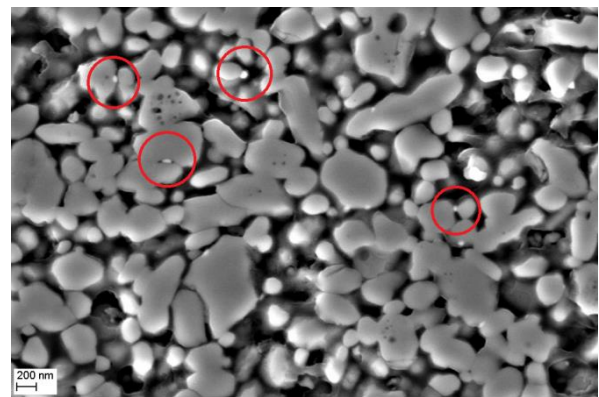
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Proben RA0-120 und RA10-120

Die Mikrostruktur und Porosität von Probe RZ10-120 (Abbildung 24a) ähnelt RA10-120 (Abbildung 23b). Bei Probe RZ10-120 wirken die Körner gleichmäßiger und etwas kleiner als bei den vorangegangenen Proben. Sie liegen im Bereich von ca. 0,2 bis 1 µm.

Wird dieselbe Probe bei 50.000-facher Vergrößerung betrachtet (Abbildung 24b), werden hellere Körner einer anderen Phase sichtbar (rote Markierungen). Es handelt sich dabei um Mahlkugelabrieb der ZrO_2 -Mahlkugeln. Sie sind wesentlich kleiner als die umliegenden hellgrauen Al_2O_3 -Körner. Sie bewegen sich im Größenbereich von ca. 20 bis 50 nm. [24]



a) Probe RZ10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung



b) Probe RZ10-120 bei 50.000-facher Vergrößerung

Abbildung 24: REM-Aufnahmen der geschliffenen Probe RZ10-120

Bei der Aufnahme von Probe RZ20-120 (Abbildung 25) erscheint die Porenanzahl geringfügig höher als bei Probe RZ10-120 (Abbildung 24a). Die Größenordnung der Körner liegt wie bei RZ10-120 im Bereich von 0,2 bis 1 µm. Der Glyceringehalt unterscheidet sich bei diesen Proben um 10 Vol-%

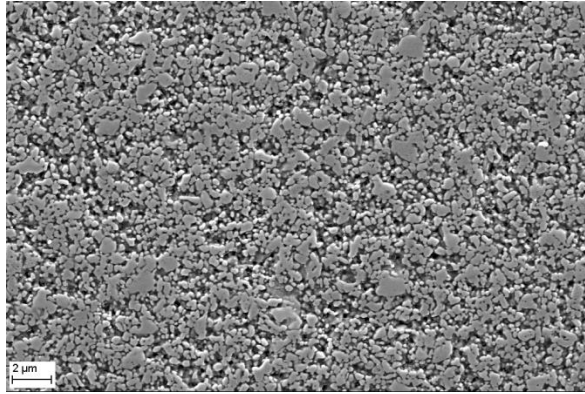
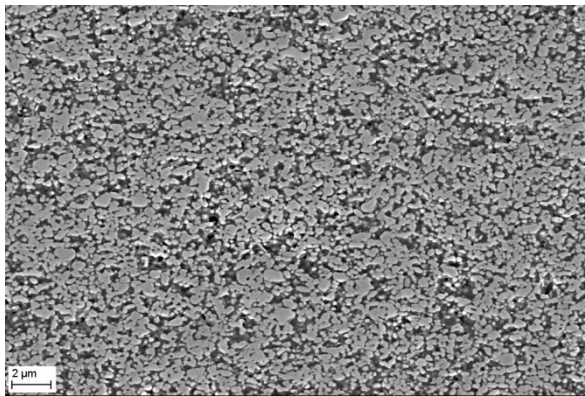
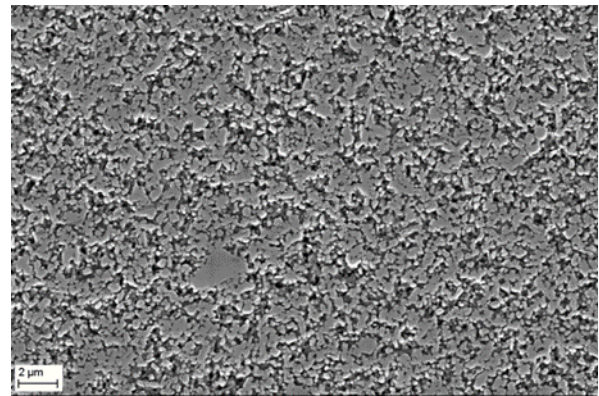


Abbildung 25: REM-Aufnahme der Probe RZ20-120

Vergleicht man Probe RA10-180 mit RA10-120 (Abbildung 26), wirken die Körner etwas kleiner. Die Proben unterscheiden sich in der Mahldauer. In Probe RA10-180 existieren weniger Körner im Bereich von 2 µm. Die größten Körner sind maximal 1 µm groß. Die Kornform ist gleichmäßiger als in Teilbild b). Die Körner sind bei der Sinterung weniger gut zusammengewachsen, sodass die Porenanzahl bei Probe RA10-180 geringfügig größer wirkt.



a) Probe RA10-180 bei 10.000-facher Vergrößerung



b) Probe RA10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung als Vergleich

Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Proben RA10-180 und RA10-120

5 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Aufbereitungsparameter auf ausgewählte Schlickereigenschaften. In den nachfolgenden Abschnitten werden die in Kapitel 4 aufgeführten Ergebnisse ausgewertet und diskutiert.

5.1 Vergleich der Schlickeraufbereitungsmethoden

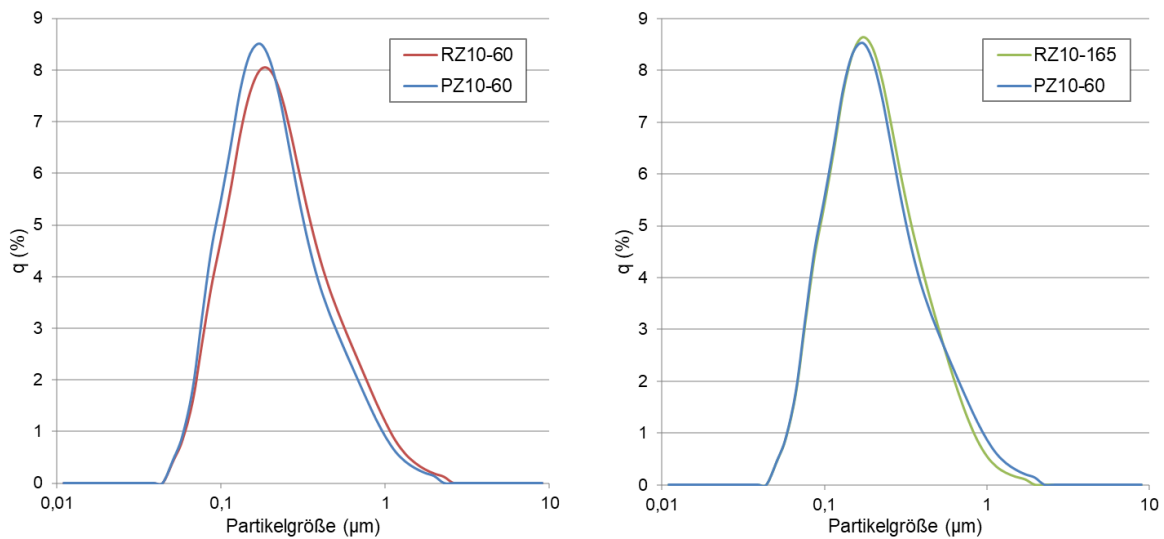
Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Kugelmøhlen, Ringspalt- und Planetenkugelmøhle, sind durch grundsätzliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Arbeitsweise sowie ihres Einsatzzwecks gekennzeichnet. Mit der Planetenkugelmøhle kann ausschließlich diskontinuierlich gearbeitet werden, während mit einer Ringspaltkugelmøhle auch kontinuierlich gemahlen werden kann. Dies hat unter anderem Einfluss auf die eingebrachte Mahlwirkung als auch die in einem Mahldurchgang produzierbaren Schlickermengen. Die hier verwendete Planetenkugelmøhle (PKM) eignet sich dementsprechend insbesondere für kleinere Laborversuche mit Schlickermengen bis ca. 200 ml. Hingegen ermöglicht die Ringspaltkugelmøhle nicht zuletzt durch den Zirkulationsbetrieb Ansätze von mehreren Litern (4-15 Liter).

Für reine Voruntersuchungen ist die PKM sehr gut geeignet, da oft schon kleine Mengen Schlicker für die Schlickercharakterisierung ausreichend sind. Ein Vorteil dieser Møhlenart ist die einfache Bedienung und der hohe Energieeintrag, der durch die wählbare Rotationsgeschwindigkeit reguliert werden kann. Um mit dem Schlicker aus der PKM allerdings CMCs herzustellen, sind die resultierenden Schlickermengen zu gering. Eine Möglichkeit wäre, mehrere Mahldurchläufe desselben Versatzes hintereinander durchzuführen und den Schlicker aller Durchläufe zu sammeln. Allerdings ist diese Methode sehr zeitaufwendig. Ein weiterer Nachteil der PKM ist das notwendige Kühlen zwischen den einzelnen Mahlintervallen. Außerdem können die Ergebnisse trotz gleicher Aufbereitungsparameter abweichen, wenn nicht immer für die gleiche Zeit abgekühlt wird.

Im Vergleich zur PKM können mit der Ringspaltkugelmøhle (RSK) große Schlickermengen produziert werden. Das ist insbesondere für die CMC-Herstellung ein entscheidender Vorteil. Darüber hinaus sind die Ergebnisse mit der RSK besser reproduzierbar. Ein weiterer Vorteil gegenüber der PKM ist das integrierte Kühlsystem, weshalb der Mahlprozess nicht zwischenzeitlich unterbrochen werden muss und daher zeiteffizienter ist.

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung sind Unterschiede zwischen den beiden Møhlen erkennbar. In Abbildung 27a) und b) sind die

Partikelgrößenverteilungen nach Aufbereitung in den verschiedenen Kugelmøhlen gezeigt.



a) PSD von Schlickern aus RSK und PKM nach gleichen Mahlzeiten

b) Viskosität von Schlickern aus RSK und PKM mit etwa derselben PSD

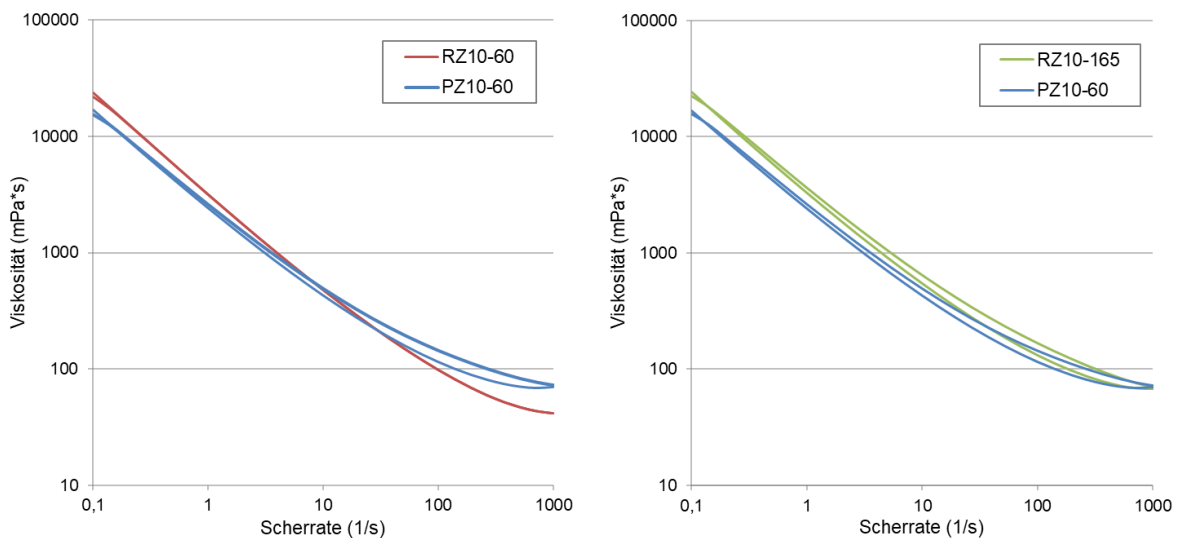
Abbildung 27: Vergleich der Partikelgrößenverteilung (PSD) von Schlickern aus RSK und PKM ($D_{50}(\text{RZ10-60})=0,19672 \mu\text{m}$, $D_{50}(\text{PZ10-60})=0,17950 \mu\text{m}$, $D_{50}(\text{RZ10-165})=0,18036 \mu\text{m}$)

Der Schlicker aus der PKM weist nach 60 min eine sichtbar feinere Partikelgrößenverteilung auf, als der Schlicker aus der RSK (Teilbild a). Eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung wird mit der RSK erst nach einer Aufbereitungszeit von 165 min erreicht (Abbildung 27b). Ein Grund dafür ist vermutlich die, in Kapitel 2.2.1 beschriebene, höhere Beanspruchungsanzahl. Da sich in der PKM die Mahlkörper dauerhaft mit dem Mahlgut in einem Mahlraum befinden, unterliegen sie einem ununterbrochenen Zerkleinerungsprozess. Es handelt sich dabei um ein sogenanntes Batchverfahren, was einen diskontinuierlichen Prozess darstellt. Das Mahlen mit der RSK ist hingegen ein kontinuierliches Verfahren. Das Mahlgut muss immer wieder aus der Møhle gepumpt werden, wodurch die Anzahl der Kollisionen von Mahlgut und Mahlkörpern kleiner ist. Damit sind die Beanspruchungsanzahl und die Partikelfinheit geringer. Der Energieeintrag von RSK und PKM ist aufgrund der verschiedenen Aufbereitungstechnologien nicht gut miteinander vergleichbar. Allerdings ist der Energieeintrag in das Mahlgut bei der PKM aufgrund des höheren Mahlkugel (MK)-Feststoff (FS)-Masseverhältnisses (Tabelle 9) vermutlich größer.

Tabelle 9: MK-FS-Verhältnis von Schlickern aus RSK und PKM

Schlickerart	Mahlkugelmasse	Feststoffmasse	MK-FS-Verhältnis
RZ10	2270 g	12000 g	1:5
PZ10	400 g	200 g	2:1

In Abbildung 28a) und b) sind die entsprechenden Viskositätsverläufe gegenübergestellt.



a) Viskositäten von Schlickern aus RSK und PKM nach gleichen Mahlzeiten

b) Viskosität von Schlickern aus RSK und PKM mit etwa derselben Thixotropie

Abbildung 28: Vergleich der Viskositätsverläufe von Schlickern aus RSK und PKM

Tabelle 10: Vergleich des Feststoffgehalts von Schlickern aus RSK oder PKM

Schlickerart	Theoretisch (%)	Gemessen (%)
RZ10	78,65	80,60
PZ10	78,65	80,85

Die Kurvenverläufe unterscheiden sich trotz gleicher Schlickerbestandteile und gleichem Mahlkugelmateriale. Die Viskositätskurve des Schlickers aus der RSK verläuft steiler als nach derselben Mahldauer in der PKM. Das ist vermutlich auf den Energieeintrag zurückzuführen, der in der PKM höher ist und auf die etwas feineren Partikel (Vgl. Abbildung 27a). Der Schlicker aus der Planetenkugelmühle weist, insbesondere bei höheren Scherraten thixotropes Verhalten auf. Nach gleicher Mahlzeit ist beim Schlicker aus der Ringspaltkugelmühle kein Ansatz von Thixotropie zu erkennen. In Abbildung 28b) ist für einen Vergleich derselbe Schlicker aus der RSK nach 165 min Aufbereitungszeit gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass die Viskosität mit zunehmender Aufbereitungsdauer im höheren Scherratenbereich zunimmt. Die Kurven der Schlicker aus der PKM und der RSK verlaufen im anfänglichen Scherratenbereich länger parallel. Die Thixotropie, die mit der PKM bereits nach einer Mahlzeit von 60 min auftritt, zeigt sich bei Verwendung der RSK erst nach 165 min.

Die Feststoffgehalte der Schlicker unterscheiden sich nicht signifikant voneinander (Tabelle 10).

Eine direkte bzw. allgemeine Übertragung der Ergebnisse von PKM und RSK ist aufgrund der verschiedenen Einflussfaktoren nur schwer möglich. Allerdings lässt sich auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Vergleichsmessungen zusammenfassend festhalten, dass mit beiden Mühlen, zumindest unter der Bedingung der hier verwendeten spezifischen Mahlparameter und Schlicker-Ansatzgrößen, Schlicker mit sehr ähnlichen Eigenschaften hinsichtlich Feststoffgehalt, Partikelgröße und rheologischem Verhalten hergestellt werden können. Für die praktische Schlickerentwicklung im Labor bedeutet das, dass eine einfache Hochskalierung und direkte Übertragung von Mahlparametern zwischen PKM und RSK zwar nicht möglich ist, der Einsatz der PKM für erste Mahlversuche im Kleinmaßstab aber dennoch sinnvoll ist und sich das Schlickerverhalten größerer Versätze aus der RSK zumindest einigermaßen abschätzen lassen kann. [2, 6, 8, 25, 5]

5.2 Verhalten der Schlicker im Wickelprozess

Aufgrund der gewonnenen Eindrücke während der Wicklung ist es möglich bestimmte Schlickereigenschaften zu präferieren bzw. auszuschließen. Für die Herstellung von faserverstärkten Oxidkeramiken (z.B. Whipox) über das Wickelverfahren spielt die Viskosität des verwendeten Schlickers eine entscheidende Rolle. Ist der Schlicker zu dünnflüssig, sind die Adhäsionskräfte zu niedrig und er haftet nicht ausreichend am Faserbündel. Ist die Viskosität zu hoch, dringt der Schlicker nicht gut genug zwischen die einzelnen Fasern. Für die Herstellung von Ox-CMCs über andere Verfahren müssen die Schlicker möglicherweise andere Eigenschaften aufweisen und angepasst werden.

Die Viskositätskurven der Schlicker RZ10-120 und RZ20-120 mit 10 bzw. 20 Vol-% Glycerin sind vergleichbar. Auch während der Wicklung verhielten sich beide Schlicker ähnlich. Beide Schlicker verursachten bei der Herstellung keine Probleme und können deshalb für die Herstellung von Ox-CMCs genutzt werden. Ob der unterschiedliche Glyceringehalt einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der CMCs hat, konnte aus zeitlichen Gründen nicht weiter ermittelt werden.

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, kam es während der Wicklung von Schlicker RZ10-180 zu einigen Problemen. Diese sind auf die, durch die lange Aufbereitungsdauer verursachte, hohe Viskosität zurückzuführen. Durch die hohe Viskosität haftete viel Schlicker am Faserbündel und verursacht die spezifischen Strukturen auf der Oberfläche des Wickelkerns. Beim Schlicker RZ10-180 kam es während der Wicklung häufiger als bei RZ10-120 und RZ20-120 zu Faserbrüchen und sogar zu einem Fadenriss. Ursache dafür kann die bereits vor der Wicklung gemessene deutlich höhere Viskosität in Kombination mit dem hohen Feststoffgehalt (80,36 Ma-%) sein (Abbildung 20b). Beim Infiltrieren des trockenen Faserbündels besteht die Möglichkeit, dass es bei Kontakt von Schlicker und Faser lokal zu einer weiteren Erhöhung des Feststoffgehalts kommt. Infolge

dessen kann es zu einem Anstieg der Viskosität im Bereich des Faserbündels (Roving) kommen. Diese können dann zu Faserbrüchen und Rissen im Faserbündel mit letztendlich katastrophalem Versagen des Rovings führen. Dass die höhere Viskosität für ein solches Verhalten verantwortlich ist, kann durch die beiden Versuche mit den Schlickern nach 120 Minuten Aufbereitungsdauer begründet werden. Bei der Verwendung dieser Schlicker mit niedrigerer Viskosität entstehen nur sehr wenig Faserbrüche, die unproblematisch sind. Der Schlicker RZ10-180 ist für ein Wickelverfahren aufgrund der zu hohen Viskosität nicht geeignet.

Im Zuge der Arbeit wurden keine mechanischen Prüfungen an den gewickelten Platten durchgeführt. Diese wären für einen ausführlicheren Vergleich der Schlicker hilfreich.

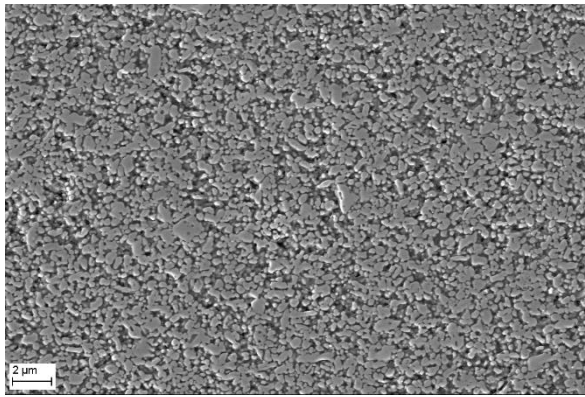
5.3 Untersuchung an Matrixproben

Durch die Anfertigung von Matrixproben in Form von Abgüssen konnte das Sinterverhalten und die Mikrostruktur genauer untersucht werden. Grundsätzlich wird deutlich, dass die Mahlkugelart, aber auch der Glyceringehalt einen merklichen Einfluss auf die Brennschwindung haben (Tabelle 11).

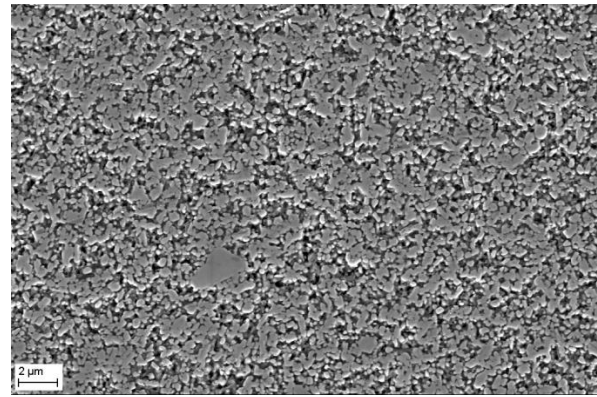
Tabelle 11: Brennschwindung der bei 1300°C gesinterten Proben in %

RA0-120	5,53
RA10-120	5,08
RA10-180	4,98
RZ10-120	2,14
RZ20-120	1,99
RZ20-180	1,71

Bei Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln tritt eine wesentlich stärkere Schwindung auf, als beim Einsatz von ZrO_2 -Mahlkugeln. Verantwortlich hierfür ist der feine Abrieb der ZrO_2 -Mahlkugeln, der sich an die Korngrenzen der Al_2O_3 -Körner setzt und die Versinterung der Al_2O_3 -Körner behindert. Dies spiegelt sich in einer geringeren Brennschwindung wider. Wie in Tabelle 11 ersichtlich wird, ist die Schwindung von Probe RA0-120, RA10-120 und RA10-180 deutlich größer als bei den übrigen Proben, da diese mit Al_2O_3 -Mahlkugeln aufbereitet wurden. Der Unterschied von RA10-120 zu RZ10-120 liegt etwa bei 3 %. Mikrostrukturell ist der Unterschied zwischen den beiden Proben allerdings relativ gering (Abbildung 29).



a) Probe RZ10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung

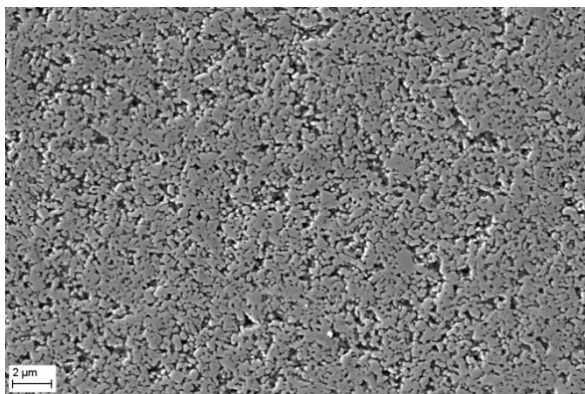


b) Probe RA10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung

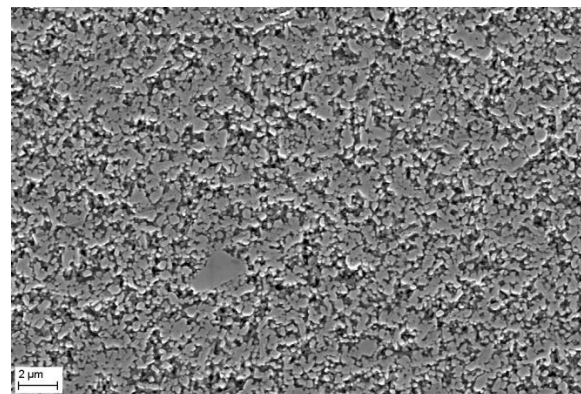
Abbildung 29: REM-Aufnahmen der Proben RZ10-120 und RA10-120

Die Körner wirken bei RZ10-120 etwas separierter und gleichmäßiger als bei RA10-120. In der Aufnahme von RA10-120 liegen vereinzelt größere Al_2O_3 -Körner vor, da die Körner ohne hemmende ZrO_2 -Partikel besser zusammensintern können. Infolge dessen entstehen auch mehr Körner mit unregelmäßiger Form. Bei 50.000-facher Vergrößerung von RZ10-120 erscheinen die feinen ZrO_2 -Partikel als kleine helle Partikel zwischen den umliegenden Al_2O_3 -Körnern (Abbildung 24b; rote Markierungen). Wird die RA10-120 ebenfalls bei 50.000-facher Vergrößerung betrachtet, sind keine helleren Bereiche zu erkennen. Der Abrieb der Al_2O_3 -Mahlkugeln hebt sich vom Matrixmaterial nicht ab.

Ein weiterer Einflussfaktor für Mikrogefüge und Schwindung ist der Glyceringehalt. Am deutlichsten ist der Glycerineinfluss auf die Schwindung bei Probe RA0-120 und RA10-120 in Tabelle 11 zu erkennen. Die Schwindung von RA0-120 ist um ca. 0,5% höher als bei RA10-120. Bei Betrachtung der REM-Bilder (Abbildung 30) werden bei der Probe mit Glycerin größere Poren sichtbar und auch die Porenanzahl ist höher.



a) Probe RA0-120 bei 10.000-facher Vergrößerung



b) Probe RA10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung

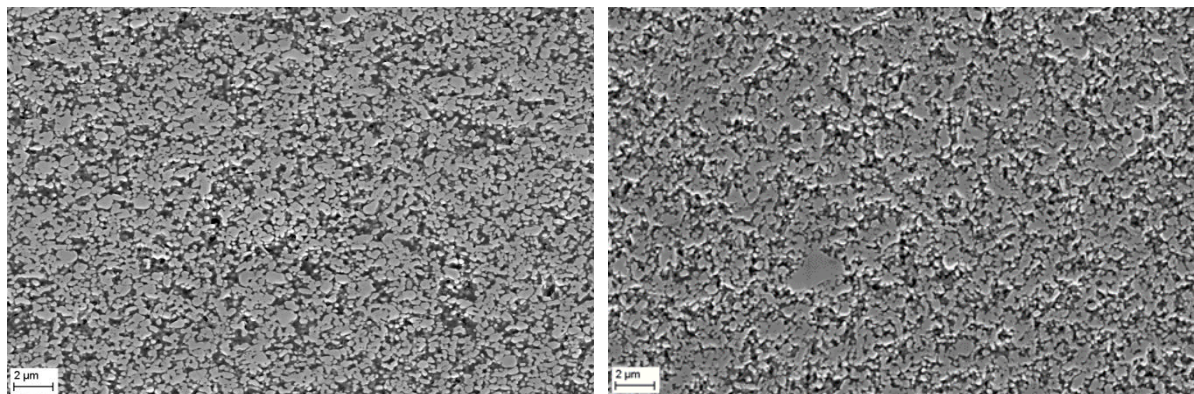
Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Proben RA0-120 und RA10-120

Begründet liegt dies vermutlich in der Umwandlung von Glycerin in Kohlenstoff. Die Siedetemperatur von Glycerin liegt mit ca. 300°C deutlich über der von

Wasser (100°C). Beim Trocknen verbleibt Glycerin im Material und wird erst beim Sinterprozess entfernt. Vermutlich wird das Glycerin allerdings nicht einfach aus dem Gefüge ausgebrannt, da die Al_2O_3 -Körner sonst noch genug Zeit hätten enger zusammenzuwachsen. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Glycerin verschwelt. Es zersetzt sich zu Kohlenstoff. Dadurch entsteht an den glycerinhaltigen Stellen im Gefüge eine dünne Kohlenstoffschicht. Der Kohlenstoff wandelt sich mit steigender Temperatur zu Kohlenstoffdioxid um und diffundiert aus den Matrixproben. Nachdem das Gas aus dem Gefüge entwichen ist, bleibt für die Al_2O_3 -Körner nicht mehr genügend Zeit während dem Sinterprozess enger zusammenzuwachsen. Dieser Zusammenhang wird durch den Vergleich von Probe RZ10-120 und RZ20-120 bestätigt, da die Porosität bei RZ20-120 geringfügig größer erscheint. Bei einer Ermittlung der Festigkeitswerte könnte sich bei Proben mit Glycerin durch die höhere Porosität eine geringere Festigkeit ergeben.

Um die Umwandlung des Glycerins in Kohlenstoff zu belegen, könnte eine Probe auf eine Temperatur zwischen 300 und 800°C erhitzt und anschließend im REM untersucht werden. Eine tiefergehende Untersuchung der Wirkung von Glycerin auf die Ausbildung der Matrix-Mikrostruktur war jedoch zeitlich im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar.

Der Unterschied in Schwindung und Mikrogefüge von Probe RA10-120 und RA10-180 liegt in der Aufbereitungsdauer begründet. Durch die längere Mahlzeit wirken auch die Mahlkugeln länger auf das Mahlgut ein, sodass die Körner weiter aufgebrochen werden. Die Partikelgrößenverteilung wird feiner und die Körner erscheinen gleichmäßiger und sind teilweise abgerundet. (Abbildung 31).



a) Probe RA10-180 bei 10.000-facher Vergrößerung

b) Probe RA10-120 bei 10.000-facher Vergrößerung als Vergleich

Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Proben RA10-180 und RA10-120

Darüber hinaus entsteht durch die längere Mahldauer ein höherer Mahlkugelabrieb. Da die Mahlkugeln bereits im Vorfeld bei deutlich höheren Temperaturen als 1300°C gesintert wurden, versintert deren Abrieb nicht mit dem übrigen Gefüge, sondern liegt einfach im Gefüge vor. Vermutlich beginnt dieser erst bei höheren Temperaturen erneut zu sintern. Die Porosität wird durch den Abrieb feiner. Das Porenvolumen bleibt mutmaßlich gleich, allerdings wird die

Porenanzahl größer und die Porengröße kleiner. Möglicherweise ergibt sich dadurch eine etwas geringere Schwindung (Tabelle 11). Der Vergleich der Proben RZ20-120 und RZ20-180 zeigt ebenfalls, dass die Schwindung mit steigender Mahlzeit geringer wird. Hierbei ist der höhere Mahlkugelabrieb ein Faktor, der die Schwindung maßgeblich beeinträchtigt. Es befinden sich mehr ZrO_2 -Partikel im Gefüge, die das zusammensintern der Körner behindern. Das hat eine geringere Schwindung zur Folge. Bei den mit ZrO_2 -Mahlkugeln aufbereiteten Proben überwiegt der Einfluss der Mahldauer auf die Schwindung gegenüber dem Glycingehalt. Hier hat der Mahlkugelabrieb durch die Beeinflussung der Sinteraktivität größere Auswirkungen. Bei den mit Al_2O_3 -Mahlkugeln aufbereiteten Proben ist es umgekehrt und der Glycingehalt hat einen größeren Einfluss. Eine mechanische Charakterisierung konnte im Zuge der Bachelorarbeit an den Matrixproben nicht durchgeführt werden. Solche Untersuchungen hätten eventuell weitere Vor- oder Nachteile bestimmter Aufbereitungsparameter aufzeigen können. [2, 26, 27]

6 Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von verschiedenen Aufbereitungsparametern von Aluminiumoxid-Schlickern und die resultierenden Schlickereigenschaften (Partikelgrößenverteilung, Rheologie, Feststoffgehalt) und Sinterverhalten. Für alle Versuche wurde dasselbe Pulver (CT3000SG Q01) verwendet und die Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 80 Ma-% aufbereitet. Betrachtet wurden zwei Kugelmøhlen (Ringspalt- und Planetenkugelmøhle) sowie verschiedene Mahldauern, Mahlkugelmateriale (Al₂O₃ und ZrO₂) und Glycingehalte.

Unabhängig von der verwendeten Møhle werden die Partikel im Schlicker feiner und die Viskosität steigt, insbesondere bei der Verwendung von ZrO₂-Mahlkugeln. Zusätzlich wird mit zunehmender Mahldauer auch die Neigung zur Thixotropie beobachtet, stärker ausgeprägt bei Schlickern mit wenig Glycingehalt. Bei gleichem Feststoffgehalt werden bei Schlickern mit höherem Glycerinanteil niedrigere Viskositäten gemessen. Langzeitversuche zeigen, dass Viskosität und Thixotropie durch längere Standzeiten ansteigen. Durch den Einsatz des Taumelmischers konnten die Veränderungen der Viskosität und Thixotropie reduziert werden.

Für die Qualität einer Wicklung sind die rheologischen Eigenschaften ausschlaggebend. Diese sind unter anderem von der Mahldauer abhängig. Es wurden Schlicker mit einer Mahldauer von 120 und 180 min getestet. Die Schlicker mit einer Aufbereitungszeit von 120 min ließen sich problemlos verarbeiten. Der Schlicker mit einer Aufbereitungsdauer von 180 min zeigte bereits vor der Verarbeitung hohe Viskositätswerte, sowie starke Thixotropie. Viskosität und Thixotropie erhöhten bzw. verstärkten sich während der Wicklung. Diese Eigenschaften führten beim Wickelprozess zu einigen Problemen, wie z.B. einem Fadenriss oder Faserbrüchen.

Die untersuchten Matrixproben unterscheiden sich je nach Schlickeraufbereitung im Sinterverhalten und in der Mikrostruktur. Bei Verwendung von Al₂O₃-Mahlkugeln ist die Schwindung größer als bei Verwendung von ZrO₂-Mahlkörpern, da der ZrO₂-Abrieb sinterhemmende Eigenschaften besitzt. Das zeigt sich auch bei den REM-Bildern, in welchen die Al₂O₃-Körner besser zusammengewachsen sind. Durch einen höheren Glycingehalt wird der Gewichtsverlust einerseits größer, die Schwindung allerdings geringer, was zu einer größeren Porosität führt. Die Aufbereitungsdauer bei Verwendung von ZrO₂-Mahlkugeln und der damit verbundene Mahlkugelabrieb haben einen größeren Einfluss auf die Schwindung als der Glycingehalt. Werden Al₂O₃-Mahlkugeln genutzt ist es umgekehrt.

Für weitere Untersuchungen sollten die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Proben und gewickelten Platten untersucht und verglichen werden. Ein weiterer zukünftiger Untersuchungsschwerpunkt wäre eine Betrachtung der Mikrostruktur der gewickelten Platten im REM. Sinnvoll wäre auch ein Vergleich der Werte der gewickelten Platten mit den aktuell gemessenen Werten von WHIPOX. Zusätzlich könnten andere, im Zuge dieser Arbeit hergestellte, Schlicker für Wicklungen genutzt werden, um deren Verhalten bei der Wicklung zu beobachten. Beispielsweise eignet sich ein, mit ZrO_2 -Mahlkugeln aufbereiteter, Schlicker mit 20 Vol-% Glycerin und einer hohen Aufbereitungsdauer oder ein Schlicker, der mit Al_2O_3 -Mahlkugeln hergestellt wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] Verband der Keramischen Industrie e.V., Hrsg., Brevier Technische Keramik, 4. Auflage, Lauf: Fahner Verlag, 2003.
- [2] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, Keramik, 7.vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, R. Telle, Hrsg., Berlin: Springer, 2007.
- [3] BCE - Special Ceramics, „Vergleichstabelle Technischer Keramik,“ [Online]. Available: <https://www.bce-special-ceramics.de/vergleich/bce-materialtabelle.htm>. [Zugriff am 17. Februar 2020].
- [4] S. Kalpakjian, S. R. Schmid und E. Werner, Werkstofftechnik, [1. dt.-spr. Ausgabe]; 5.,aktualisierte Auflage [der amerikanischen Ausgabe], München: Pearson Studium, 2011.
- [5] A. Meyer, „Einfluss der Mahlung auf die Stabilität von Böhmit in wässrigen Suspensionen,“ Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 2013.
- [6] FRITSCH, „Betriebsanleitung Planeten-Monomühle Pulverisette 6 classic line,“ Idar-Oberstein, 2019.
- [7] DBU, „Lösungsmittelfreie Synthesen in der Kugelmühle,“ FRITSCH, [Online]. Available: https://www.dbu.de/123artikel32992_2430.html. [Zugriff am 02. März 2020].
- [8] Romaco, „FrymaKoruma CoBall-Mill - Annular gap bead mill for fine milling,“ 2008. [Online]. Available: https://www.moodydirect.com/wp-content/resources/frymakoruma/brochure_MS_e_2008.pdf. [Zugriff am 15. November 2019].
- [9] T. G. Mezger, Das Rheologie-Handbuch - Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, 3. überarbeitete Auflage, Hannover: Vincentz Network, 2010.
- [10] H. Nae, „Basic Principle of Rheology : Grow with the Flow,“ HydanTechnologies, Inc., 15. Juli 2016. [Online]. Available: http://www.thecosmeticchemist.com/education/formulation_science/basic_principles_of_rheology_grow_with_the_flow.html. [Zugriff am 15. Januar 2020].
- [11] Zschimmer und Schwarz GmbH und Co KG, „Wirkmechanismen von Verflüssigungs- und Dispergiermitteln in keramischen Massen,“ [Online]. Available: <https://www.yumpu.com/de/document/read/17200519/wirkmechanismen-von-verflussigungs-und-dispergiermitteln-in->. [Zugriff am 02. Februar 2020].
- [12] M. Schmücker und P. Mechnich, „All-Oxide Ceramic Matrix Composites with Porous Matrices,“ in *Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel, Hrsg., Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [13] W. Pritzkow, „Oxide Ceramic Matric Composites - Manufacturing, Machining,

- Properties and Industrial Applications,“ 2015. [Online]. Available: https://www.keramikblech.com/fileadmin/user_upload/pdf/Pritzkow_CA2_2015.pdf. [Zugriff am 26. Januar 2020].
- [14] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, „WHIPOX (Wound highly porous oxide composite),“ [Online]. Available: https://www.dlr.de/wf/desktopdefault.aspx/tabid-2741/4140_read-6151/. [Zugriff am 13. Januar 2020].
- [15] WPX, „WHIPOX,“ [Online]. Available: <https://www.wpx-faserkeramik.de/whipox/>. [Zugriff am 10. Januar 2020].
- [16] M. Schmücker, Keramische Werkstoffe, Präsentation, Köln, 2012.
- [17] „Batch Ground Reactive Aluminas,“ [Online]. Available: https://www.almatis.com/media/hl5n3apg/rp-eu_rcp_006_calcines_and_reactives_for_ceramics_1217.pdf. [Zugriff am 18. Dezember 2019].
- [18] C. Ott, „Quintessence News: Prozess-Temperatur-Kontrollringe (PTCR) für optimale Sinterergebnisse,“ 05. Oktober 2017. [Online]. Available: <https://www.quintessenz-news.de/prozess-temperatur-kontrollringe-ptcr/>. [Zugriff am 15. November 2019].
- [19] Retsch-Technology, „Betriebsanleitung Laser-Streulichtspektrometer LA-960,“ Haan, 2017.
- [20] Retsch-Technology, „LA960 - Funktion und Merkmale,“ [Online]. Available: <https://www.retsch-technology.de/de/produkte/laserlichtstreuung/la-960/funktion-merkmale/>. [Zugriff am 05. November 2019].
- [21] Anton Paar GmbH, „Betriebsanleitung - MCR Serie (Modular Compact Rheometer),“ Graz, 2012.
- [22] OHAUS Europe, „MB Serie - Halogen Feuchtebestimmer,“ [Online]. Available: https://www.waegetechnik-nord.de/fileadmin/07_Kataloge/OHAUS/OHAUS%20_Feuchtebestimmer_MB_Serie.pdf. [Zugriff am 15. November 2019].
- [23] ATM, „Saphir 550/ Rubin 520,“ Januar 2019. [Online]. Available: https://www.atm-m.de/dltmp/www/56b1f7ce-dab4-43e9-bda5-0306bc282b86-b9d70fc9dc01/brochure_gpe_saphir550_rubin520_de.pdf. [Zugriff am 06. Dezember 2019].
- [24] J.-K. Han, F. Saito und B.-T. Lee, Microstructure of porous Al₂O₃-50 wt-% ZrO₂ composites using in-situ synthesized Al₂O₃-ZrO₂ composites powders, Kongju: ELSEVIER, 2004.
- [25] Fachverlag Wien (Hrsg.), „FrymaKoruma Mühlensysteme,“ *Österreichische Chemie-Zeitschrift*, pp. 44-45, Februar 2013.
- [26] S. Klinkmann, „Was ist eigentlich diese Keramik?,“ Fraunhofer - Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), 13. Juni 2019. [Online]. Available: <https://www.ikts.fraunhofer.de/de/blog/was-ist-keramik.html>.

[Zugriff am 10. Februar 2020].

- [27] CREMER OLIO, „Glycerin,“ [Online]. Available: https://cremer-2f40.kxcdn.com/_Resources/Persistent/573fdb7f5ffb175a9fba0c43049e101b975b2ac6/CREMER-OLEO-GMP%20DE.pdf. [Zugriff am 28. Februar 2020].

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von Al ₂ O ₃ (Reinheit >99,5 Gew.-%) und ZTA [2, 3]	4
Tabelle 2: Eigenschaften WHIPOX [16]	9
Tabelle 3: Materialeigenschaften CT3000SG Q01 nach Herstellerangaben [17] ..	10
Tabelle 4: Versätze für Planetenkugelmühle	12
Tabelle 5: Versätze Ringspaltkugelmühle	13
Tabelle 6: D10, D50 und D90-Werte der Partikelgrößenmessungen bei gleichen Mahlkugel Masse- und Volumenverhältnissen	25
Tabelle 7: Schlickervariationen und die zugehörigen Feststoffgehalte	27
Tabelle 8: Partikelgrößenverteilung durch verschiedene Mahlkugelarten	29
Tabelle 9: MK-FS-Verhältnis von Schlickern aus RSK und PKM	40
Tabelle 10: Vergleich des Feststoffgehalts von Schlickern aus RSK oder PKM ..	41
Tabelle 11: Brennschwindung der bei 1300°C gesinterten Proben in %	43

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsweise einer Planetenkugelmühle [7].....	5
Abbildung 2: Aufbau Ringspaltkugelmühle [8]	6
Abbildung 3: Fließverhalten verschiedener Flüssigkeiten [9, 10].....	7
Abbildung 4: Testabgüsse mit verschiedenen Abdeckungen	15
Abbildung 5: Zustand der Abgüsse 18 (links) und 4 (rechts) nach dem Sintern ...	15
Abbildung 6: Beispiel einer präparierten Probe für REM mit Beschriftung (AG # 4)	19
Abbildung 7: Auswirkungen steigender Mahlzeit auf Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität in der Planetenkugelmühle	23
Abbildung 8: Einfluss der Probennahme zwischen den Mahlintervallen auf die Viskosität (theoretischer FG = 78,25%).....	24
Abbildung 9: Einfluss der Mahlkugelart auf die Partikelgrößenverteilung (PSD) ..	24

Abbildung 10: Einfluss der Mahlkugelart auf die Viskosität	25
Abbildung 11: Beeinflussung der Viskosität durch den Glycingehalt.....	27
Abbildung 12: Auswirkungen steigender Mahlzeit auf Schlickereigenschaften in der Ringspaltkugelmühle	28
Abbildung 13: Veränderung der Viskosität mit steigender Mahlzeit bei Verwendung von Al ₂ O ₃ -Mahlkugeln in RSK	29
Abbildung 14: Einfluss der Mahlkugelart auf die Schlickereigenschaften in der RSK	29
Abbildung 15: Einfluss des Glycingehalts auf die Schlickereigenschaften in der Ringspaltkugelmühle	30
Abbildung 16: Veränderung der Viskosität durch eine längere Standzeit und den Einsatz des Taumelmischers.....	31
Abbildung 17: Vergleich der Viskositäten der Schlicker vor der Wicklung.....	32
Abbildung 18: Aufnahmen während der Wicklung von Schlicker RZ10-120.....	33
Abbildung 19: Aufnahmen während der Wicklung von Schlicker RZ10-180.....	33
Abbildung 20: Vergleich der Viskosität von Schlicker RZ10-120 und RZ10-180 vor und nach der Wicklung	34
Abbildung 21: Brennschwindung der bei 1300°C gesinterten Proben in %	35
Abbildung 22: Zusammenhang Gewichtsverlust nach Sintern, Schwindung und Glycingehalt	36
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Proben RA0-120 und RA10-120	37
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der geschliffenen Probe RZ10-120	37
Abbildung 25: REM-Aufnahme der Probe RZ20-120	38
Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Proben RA10-180 und RA10-120	38
Abbildung 27: Vergleich der Partikelgrößenverteilung (PSD) von Schlickern aus RSK und PKM (D50(RZ10-60)=0,19672 µm, D50(PZ10-60)=0,17950 µm, D50(RZ10-165)=0,18036 µm)	40
Abbildung 28: Vergleich der Viskositätsverläufe von Schlickern aus RSK und PKM	41
Abbildung 29: REM-Aufnahmen der Proben RZ10-120 und RA10-120	44
Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Proben RA0-120 und RA10-120	44
Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Proben RA10-180 und RA10-120	45

Anhang

A.1 Experimenteller Teil

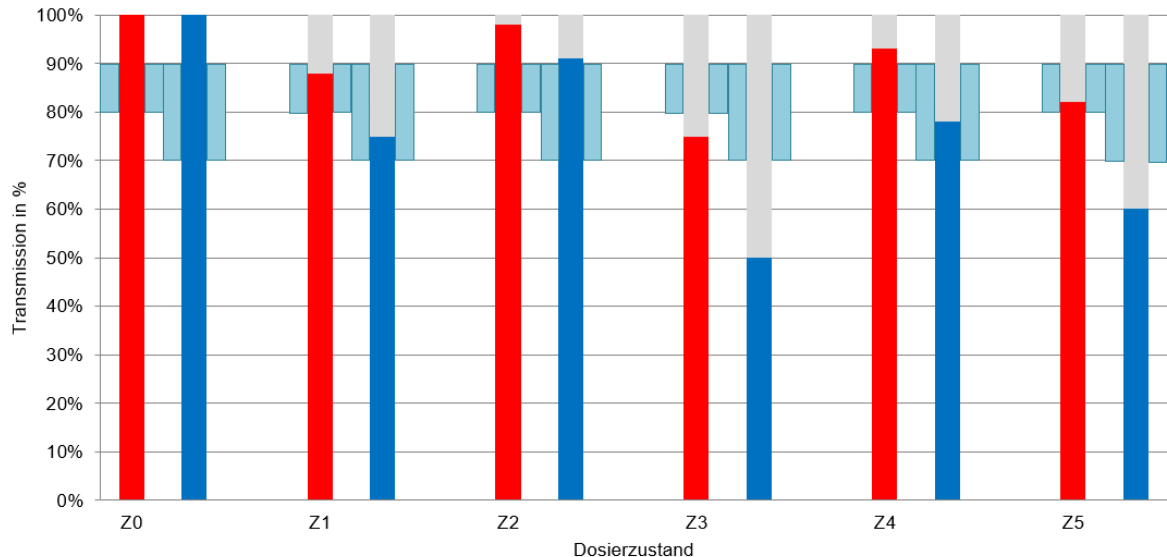


Abbildung A.1.1: Veranschaulichung der verschiedenen Dosierzustände im Partikelgrößenmessgerät

Z0 = Transmissionsanzeige ohne Probenzugabe

Z1 = Dosierzustand 1: roter und blauer Balken in türkischem Bereich („Idealzustand“)

Z2 = Dosierzustand 2: beide Balken über türkischem Bereich, d.h. Unterdosierung

Z3 = Dosierzustand 3: beide Balken unter türkischem Bereich, d.h. Überdosierung

Z4 = Dosierzustand 4: roter Balken über und blauer Balken in türkischem Bereich

Z5 = Dosierzustand 5: roter Balken in und blauer Balken unter türkischem Bereich

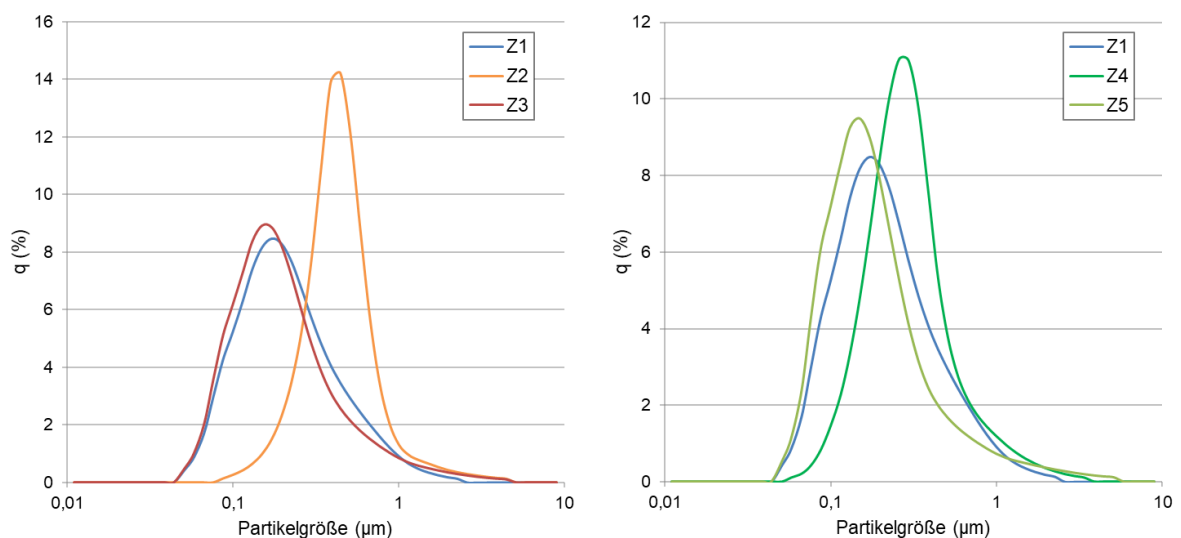


Abbildung A.1.2: Auswirkungen des Dosierzustands auf Partikelgrößenverteilung trotz gleicher Ausgangssuspension (Schlicker RZ10-120)

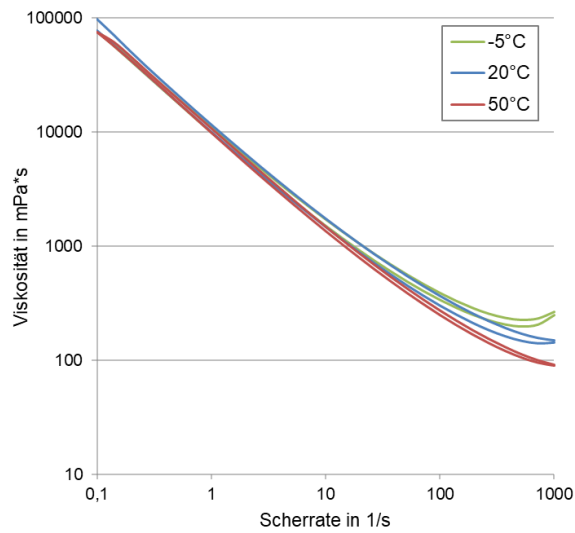


Abbildung A.1.3: Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Schlickers (PZ20-90a)

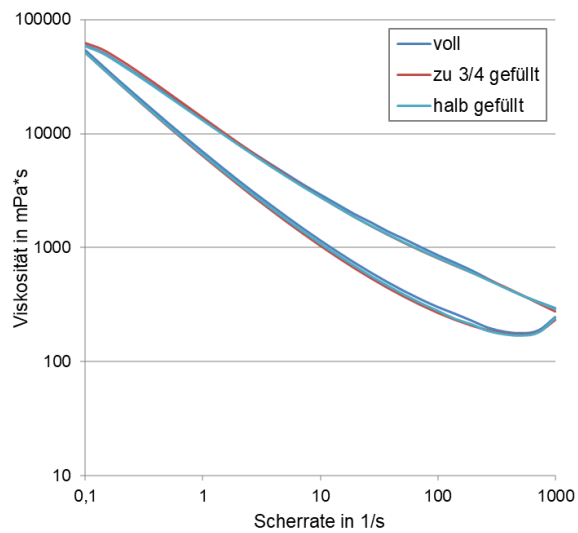
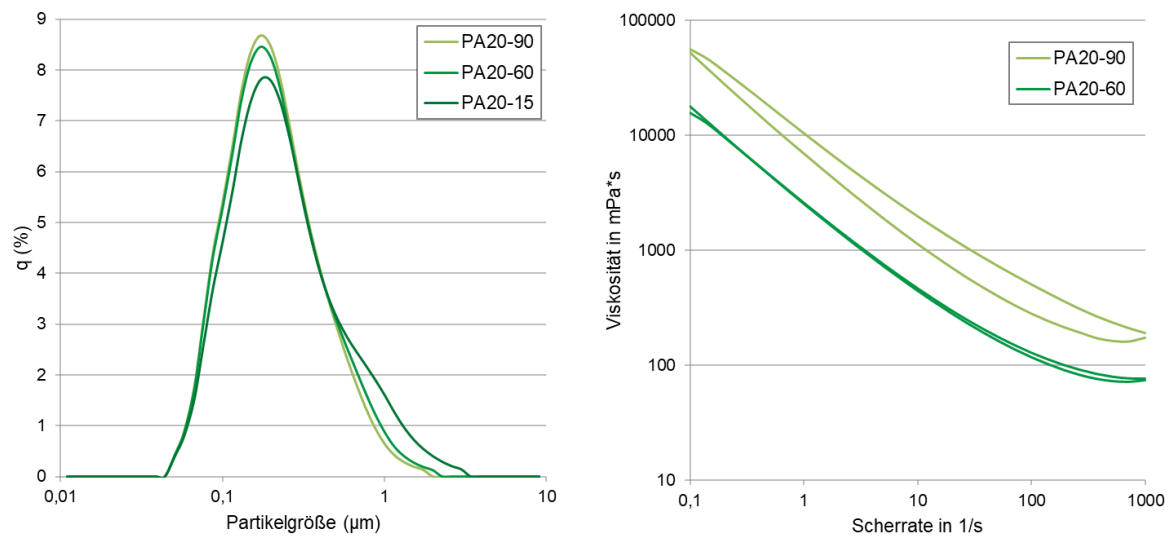


Abbildung A.1.4: Abhängigkeit der Viskosität vom Füllstand des Rheometermessbechers (Schlicker RZ10-180)

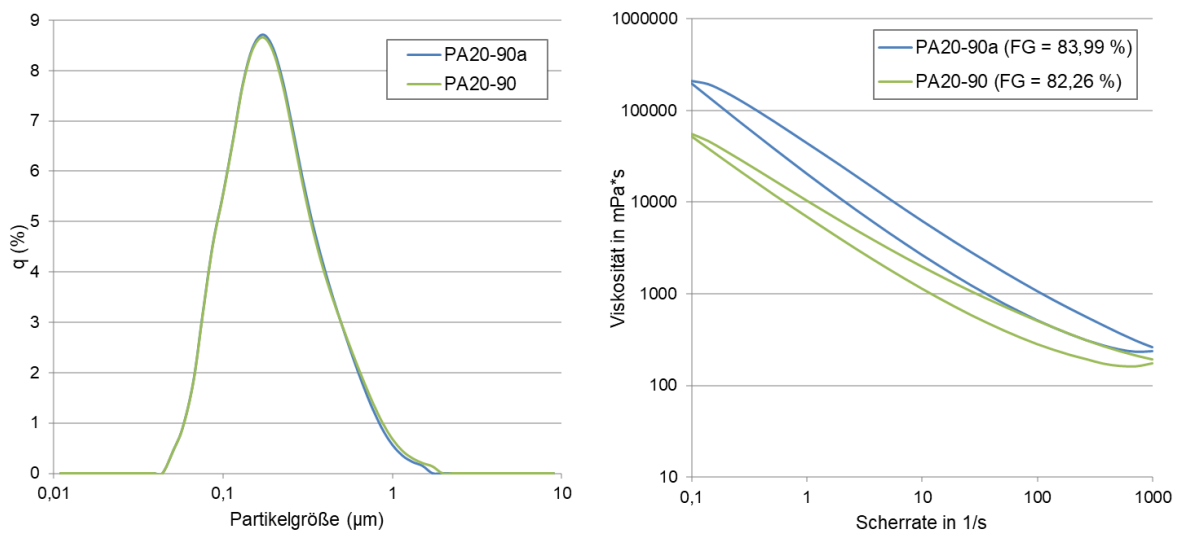
A.2 Schlickerherstellung in Planetenkugelmühle



a) Auswirkungen auf PSD

b) Auswirkungen auf Viskosität

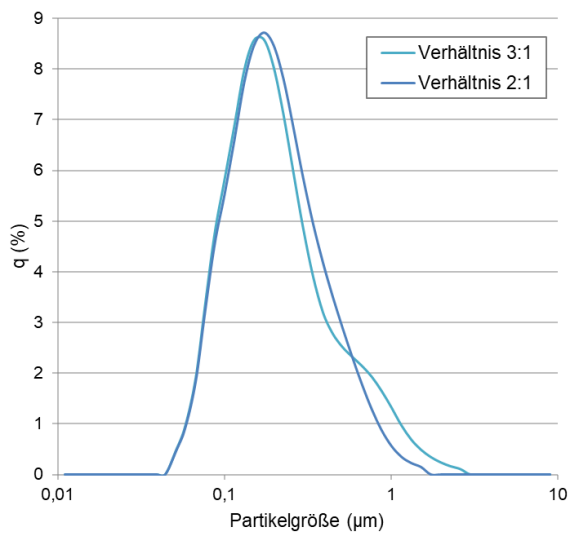
Abbildung A.2.1: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität von der Mahldauer bei Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln



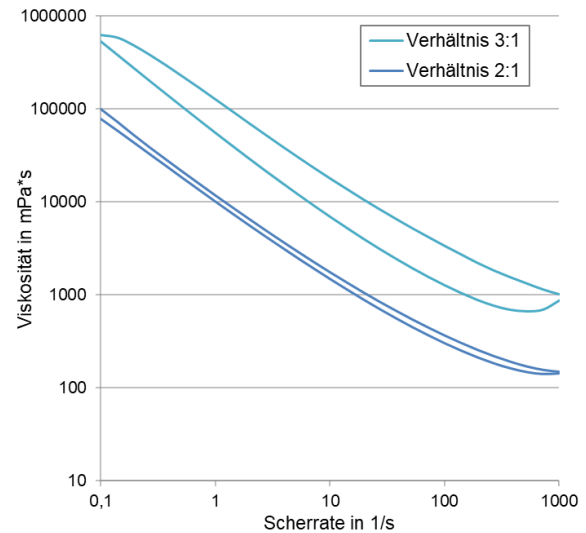
a) Auswirkungen auf PSD

b) Auswirkungen auf Viskosität

Abbildung A.2.2: Einfluss der Probenahme zwischen den Mahlintervallen auf Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität (theoretischer FG = 78,25%)

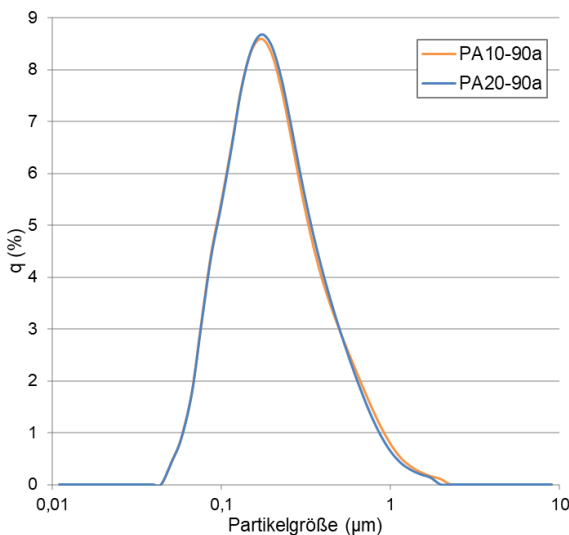


a) Auswirkungen auf PSD

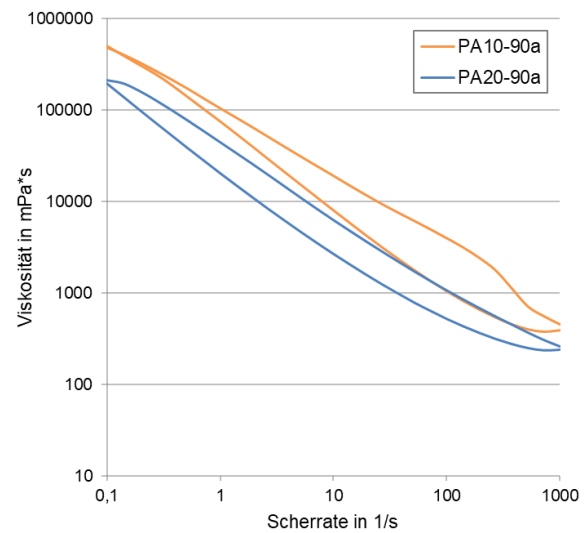


b) Auswirkungen auf Viskosität

Abbildung A.2.3: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität vom Mahlkörper(MK)-Feststoff(FS)-Masseverhältnis (Schlicker PZ20-90)



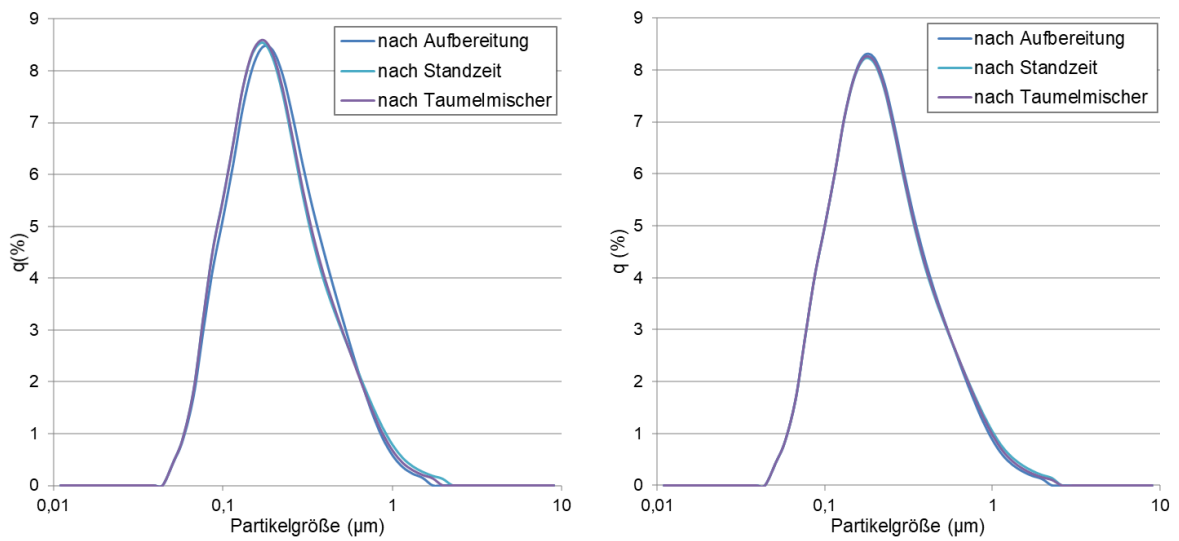
a) Auswirkungen auf PSD



b) Auswirkungen auf Viskosität

Abbildung A.2.4: Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung (PSD) und Viskosität durch den Glyceringehalt bei Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkugeln

A.3 Schlickerherstellung in Ringspaltkugelmühle



a) Schlicker RZ10-150

b) Schlicker RA10-150

Abbildung A.3.1: Veränderung der Partikelgrößenverteilung (PSD) durch eine längere Standzeit und den Einsatz des Taumelmischers

A.4 Sinterverhalten der Matrixproben

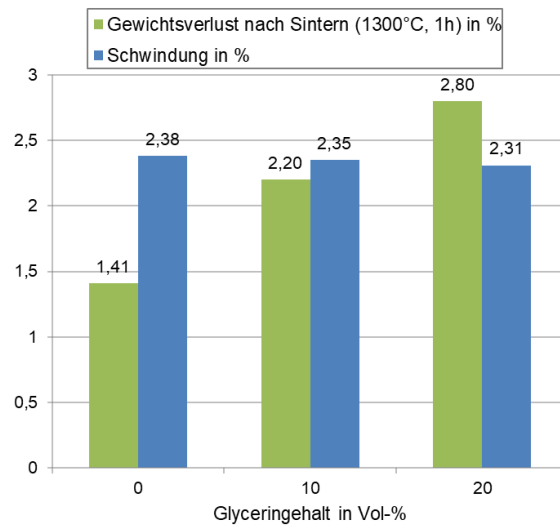


Abbildung A.4.1: Zusammenhang Gewichtsverlust nach Sintern, Schwindung und Glyciergehalt bei Schlickern aus der PKM (PZ0-60, PZ10-60, PZ20-60)